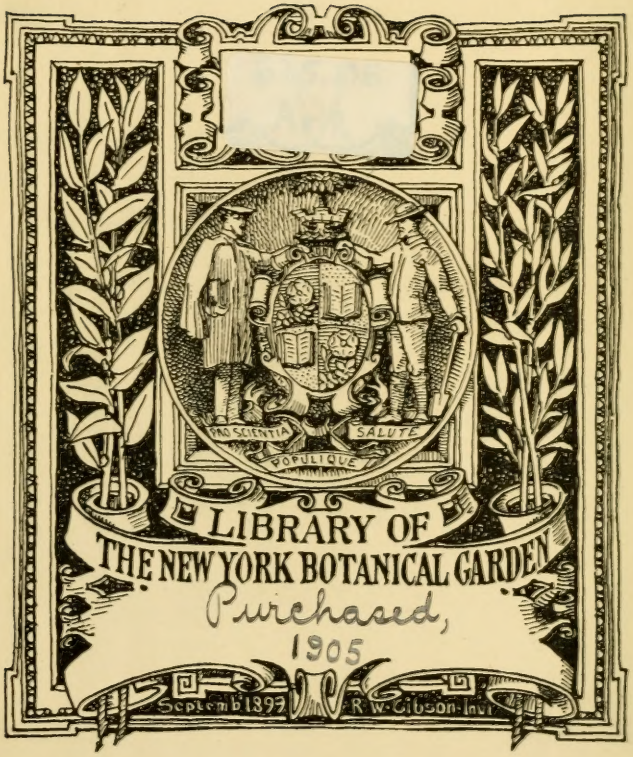

PRO SCIENTIA SALUTE POPULIQUE
LIBRARY OF
THE NEW YORK BOTANICAL GARDEN
Purchased,
1905
Septemb 1893 R.W. Gibson Invt

ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und H. Beckurts.

Band 242.

LIBRARY
NEW YORK
BOTANICAL
GARDEN

BERLIN.
Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.
1904.

XA
.R4682
Bd.242

ARCHIV
DER
PHARMAZIE

herausgegeben
von
Deutschen Apotheker-Verein
unter Redaktion von
E. Schmidt und H. Beckurts.
Band 242.

BERLIN
Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.
1904.

ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 242. Heft 1.

BERLIN.
Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.
1904.

Ausgegeben den 31. Januar 1904.

INHALT.

Seite

J. Gadamer und **T. Amenomiya**, Ueber die optischen Funktionen der asymmetrischen Kohlenstoffatome im Ekgonin 1

P. Farup, Ueber die Zusammensetzung des fetten Oeles von Aspidium spinulosum 17

M. Pleißner, Untersuchung über die relative innere Reibung von Speisefetten und fetten Oelen 24

E. Holdermann, Ueber Hydrargyrum oxycyanatum 32

F. M. Litterscheid, Ueber einige Verbindungen des Kupfercyanürcyanids mit Pyridin, Methylamin, Dimethylamin und Trimethylamin . . . 37

J. Katz, Der Coffeïngehalt des als Getränk benutzten Kaffeeaufgusses 42

J. Gadamer, Ueber rechtsdrehendes sec. Butylamin 48

W. Urban, Ueber alkylierte d-Butyl-Thioharnstoffe und -Harnstoffe . . 51

Eingegangene Beiträge.

N. Waliaschko, Ueber das Rutin der Gartenraute.

H. Thoms und **A. Biltz**, Ueber Derivate des Safrols und seine Beziehungen zu dem Eugenol und Asaron.

H. Thoms, Ueber das Verhalten der Phenoläther bei der Zinkstaubdestillation.

R. Beckstroem, Ueber einige Derivate des Asarons.

A. Tschirch und **L. Reutter**, Ueber den Mastix.

Dieselben, Ueber einige in carthaginiensischen Sarkophagen gefundene Harze.

Dieselben, Ueber das Caricari-Elemi.

J. Katz, Ueber die quantitative Bestimmung des Phosphors im Phosphoröl und ähnlichen Präparaten.

J. Weirich und **G. Ortlieb**, Quantitativer Nachweis einer organischen Phosphorverbindung in Traubenkernen und Naturweinen.

H. Thoms und **B. Molle**, Ueber die Zusammensetzung des ätherischen Lorbeerblätteröles.

Dieselben, Ueber die Reduktion des Cineols.

E. Rupp, Ueber volumetrische und gravimetrische Platinbestimmungen.

(Geschlossen den 29. I. 1904.)

Apotheker-Zeitung mit Repertorium der Pharmazie. Organ des Deutschen Apotheker-Vereins. Erscheint wöchentlich zweimal, Mittwochs und Sonnabends. Sie wird den **Mitgliedern des Deutschen Apotheker-Vereins kostenfrei** zugestellt. Sie kann außerdem durch die Postanstalten des In- und Auslandes, sowie durch die Buchhandlungen bezogen werden. Der **Abonnementspreis bei dem Bezuge durch die Post** innerhalb des Deutschen Postgebietes beträgt 6 M (ausschließlich Bestellgeld) für das Kalenderjahr. Die Bestellung kann jedoch auch zum 1. April, 1. Juli und 1. Oktober für den Rest des Jahres erfolgen. **In direkten Streifbandsendungen:** Für das Deutsche Reich und Oesterreich-Ungarn vierteljährlich 3 M, monatlich 1 M; für alle anderen Länder vierteljährlich 4 M; die einzelne Nummer 25 Pf, bei Kreuzbandzusendung 30 Pf.

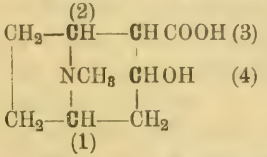
Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institut
der Universität Breslau.

1. Ueber die optischen Funktionen der asymmetrischen Kohlenstoffatome im Ekgonin.

Von J. Gadamer und T. Amenomiya.

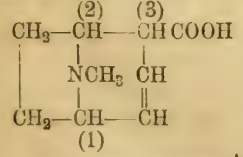
2. Mitteilung.

In einer ersten Abhandlung[1]), welche sich mit den Funktionen der asymmetrischen Kohlenstoffatome im Tropin und Ekgonin beschäftigt hat, hat der eine von uns festgestellt, daß in dem Ekgonin von den vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen, die in dem nachstehenden Formelbild mit den Zahlen (1)—(4) bezeichnet sind, (1) linksdrehend, (2) rechtsdrehend sein muß, während die Bestimmung der

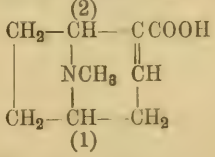


optischen Funktionen der Systeme (3) und (4) weiteren Untersuchungen vorbehalten wurde. Jedoch wurde damals bereits darauf hingewiesen, daß sich mit Hilfe des Anhydroekgonins wahrscheinlich auch die Wirkung dieser Systeme würde ermitteln lassen. Diese Hoffnung hat sich erfüllt und das Endergebnis unserer Untersuchungen ist, daß im l-Ekgonin beide Systeme (3) und (4) linksdrehend sein müssen, während im d-Ekgonin, das Willstätter[2]) jetzt richtiger als d-ψ-Ekgonin bezeichnet, (3) zwar unverändert linksdrehend, (4) hingegen rechtsdrehend sein muß, während von dem einen von uns früher angenommen wurde, daß letzteres beim d-Ekgonin racemisch wäre. Die Untersuchungen haben ferner die Richtigkeit der Formel I gegenüber der auch diskutierten Formel II für das Anhydroekgonin ergeben.

I.



II.



Anhydroekgonin.

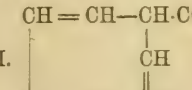
[1]) Dieses Archiv 239, 663—672 (1901).

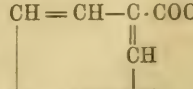
[2]) Annalen 326, 47 (1902).

Zu diesen Anschauungen sind wir, gestützt auf Experimente, auf Grund nachstehender Erwägungen gekommen.

Alfred Einhorn und Albert Marquardt[1]) haben gefunden, daß aus l-Ekgonin und d-ψ-Ekgonin durch 4stündiges Erhitzen mit chlorwasserstoffgesättigtem Eisessig auf 140° dasselbe Anhydroekgonin gewonnen wird. Die Identität ist erwiesen für das Golddoppelsalz durch Bestimmung des Schmelzpunktes und teilweise durch krystallographische Messungen. Eine Angabe über das Verhalten gegen den polarisierten Lichtstrahl haben die genannten Forscher jedoch nicht gemacht, so daß in dieser Hinsicht immer noch Verschiedenheiten obwalten konnten. Wir haben daher zunächst festgestellt, daß in der Tat auch im optischen Verhalten der Anhydroekgonine aus l- und d-ψ-Ekgonin ein Unterschied nicht besteht. Was hat das für die Kenntnis der optischen Funktionen der asymmetrischen Kohlenstoffatome für eine Bedeutung? Daß die Systeme (1) und (2) bei der angegebenen Behandlung eine Umwandlung erfahren haben sollten, ist mehr als unwahrscheinlich. Diese beiden Systeme sind an zwei Ringsystemen beteiligt, und es ist daher eher eine vollständige Zersprengung beider Ringe zu erwarten, als eine Umlagerung zu optischer Inaktivität. Anders liegen die Verhältnisse beim (3.) und (4.) Systeme. Für diese ist es von Wichtigkeit, ob das Anhydroekgonin die Formel I oder II besitzt. Bei Annahme der Formel II ist ohne weiteres ersichtlich, daß aus l- und d-ψ-Ekgonin dasselbe Anhydroekgonin entstehen muß, da ja in beiden Fällen beide Systeme (3) und (4) die Asymmetrie verlieren. Es wird dabei gleichgültig sein, wie diese Systeme ursprünglich den polarisierten Lichtstrahl beeinflußt haben. Die Formel I muß jedoch als die richtige anerkannt werden, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Durch die Aufspaltung des Jodmethylats des Anhydroekgoninesters mit Silberoxyd und darauffolgendes Kochen mit Kalilauge wird eine Säure vom Schmp. 32° erhalten, die von Einhorn und Tahara[2]) als Methylendihydrobenzoesäure angesprochen wurde, von R. Willstätter[3]) aber als eine Cycloheptatrienkarbonsäure erkannt worden ist. Bei Annahme der Formel I für Anhydroekgonin kommt für diese Säure die Formel III, bei Annahme der Formel II die Formel IV in Frage.

III. 

IV. 

[1]) Ber. 23, 471 (1890).
[2]) Ber. 26, 324 (1893).
[3]) Ber. 31, 2498 (1898) und 31, 2659 (1898).

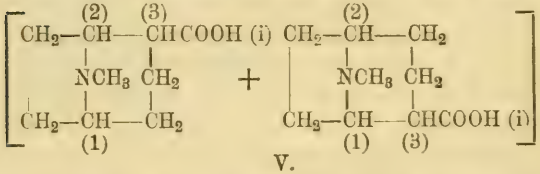
Die gewonnene Cycloheptatriensäure geht aber bei der Behandlung mit alkoholischem Kali successive in ein bei 55° schmelzendes und ein flüssiges Isomeres über. Bei genannter Behandlung wandert jedoch die Doppelbindung stets nach der Karboxylgruppe; das ist aber ohne weiteres nur bei der Formel III, nicht bei der Formel IV verständlich. Demgemäß faßt Willstätter die Säure als eine δ-Cycloheptatriensäure auf.

2. Auch das optische Verhalten führt Willstätter (l. c.) für die Formel I ins Gefecht. Da Formel I drei asymmetrische Kohlenstoffatome, Formel II deren nur zwei besitzt, von denen, wie der eine von uns gezeigt hat, System (1) linksdrehend, System (2) rechtsdrehend ist, so ist das hohe spezifische Drehungsvermögen des Anhydroekgonins nur durch die Formel I erklärlich. Von besonderem Werte für diese Auffassung ist eine Arbeit, die vor kurzem von Hans Rupe[1]) und seinen Schülern unter dem Titel: „Ueber den Einfluß der Kohlenstoffdoppelbindung auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen", veröffentlicht worden ist. Nach diesen Untersuchungen übt die doppelte Bindung nur in derjenigen Stellung, in der sie dem asymmetrischen Kohlenstoffatom am nächsten steht, also in der α-β-Stellung einen das Rotationsvermögen verstärkenden Einfluß aus; die β-γ-Stellung ist ohne Einfluß, während γ-δ-Stellung bereits eine Verminderung des Drehungsvermögens bewirkt. Diese Ergebnisse sind als ein spezieller Fall des Satzes von Tschugaeff: „Je näher ein inaktiver Substituent einem aktiven Komplexe sich befindet, desto bedeutender ist seine optische Wirkung etc.", aufzufassen.

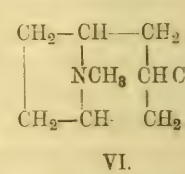
Wenden wir diese Sätze auf das Anhydroekgonin an, so würde für ein Anhydroekgonin der Formel II Rechtsdrehung oder doch höchstens schwache Linksdrehung zu erwarten sein, da in Formel II die Doppelbindung zum d-Kohlenstoffatom (2) in α-β-Stellung, zum l-Kohlenstoffatom (1) in β-γ-Stellung steht. Das Karboxyl würde nach dem Tschugaeff'schen Satze ebenfalls das d-Kohlenstoffatom in seiner optischen Funktion in höherem Grade verstärken als das l-Kohlenstoffatom. Bei Annahme der Formel I hingegen steht die Doppelbindung zum System (1) und (3) in α-β-Stellung, zu (2) in β-γ-Stellung. Daraus ist auf eine Verstärkung des Systems (1), aber auch des dritten (3) zu schließen. Da nun aber das spezifische Drehungsvermögen des Anhydroekgonins in Form seines Chlorhydrates $-61{,}5^0$ beträgt, werden wir weiter daraus entnehmen können, daß auch das System (3) linksdrehend sein wird. Gestützt wird diese Folgerung durch das optische Verhalten des Hydroekgonidins, welches durch Addition von zwei Wasserstoffatomen an die Doppelbindung aus dem Anhydroekgonin gewonnen wird.

[1]) Annalen 327, 157 (1903).

Nach Willstätter[1]) soll das Hydroekgonidin inaktiv sein und nach seiner neuesten Veröffentlichung[2]) soll diese Inaktivität von Wert für die Beurteilung der optischen Funktionen des (3) und (4) Systems sein. Das Gegenteil wäre aber der Fall, wäre das Hydroekgonidin wirklich inaktiv, da dann auch das für die Aktivität des Systems (1) und (2) Angeführte zum Teil hinfällig sein würde. Es wäre nämlich Inaktivität beim Hydroekgonidin nur dann möglich, wenn die Karboxylgruppe von dem dem System (2) benachbarten Kohlenstoffatome zur Hälfte an das dem System (1) benachbarte Kohlenstoffatom wanderte und außerdem System (3) inaktiv oder racemisch wäre, oder aber, wenn es an das zwischen diesen beiden liegende Kohlenstoffatom sich anlagerte. Im ersteren Falle läge ein racemisches System von der Formel V, im letzteren ein inaktives von der Formel VI vor, also:

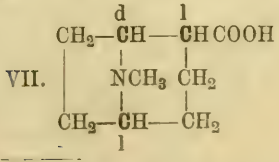


V.

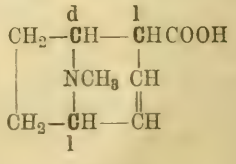


VI.

Unsere Versuche haben jedoch gezeigt, daß das Hydroekgonidin zwar schwach dreht, aber sicher optisch aktiv ist. Wir haben für das Chlorhydrat $[\alpha]_D = -4{,}9$ resp. $3{,}55^0$ ermittelt[3]); dieses geringe Drehungsvermögen aber steht wiederum im besten Einklang mit den beiden vorstehend zitierten Sätzen. Durch Aufhebung der doppelten Bindung wird das Uebergewicht des Systems (1) über das System (2) aufgehoben; ebenso wird die optische Aktivität des Systems (3) abgeschwächt. System (1) wird aber wegen der größeren Nähe des Substituenten COOH stärker rechts drehen, als System (1) nach links. Da trotzdem die Verbindung linksdrehend ist, muß angenommen werden, daß System (3) linksdrehend ist, so daß dem Hydroekgonidin die Formel VII, dem Anhydroekgonin die Formel VIII zukommt:



VII.



VIII.

[1]) Ber. 30, 702 (1897).
[2]) Annalen 326, 49 Fußnote (1902).
[3]) Alle in dieser Arbeit ausgeführten optischen Messungen können keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen, da wir ein zwar gutes, aber nur kleines, $^1/_{10}{}^0$ anzeigendes Instrument zur Verfügung hatten. Der Wert der Folgerungen wird dadurch aber in keiner Weise berührt.

Da nun ferner aus l-Ekgonin und d-ψ-Ekgonin dasselbe Anhydroekgonin mit konstantem Drehungsvermögen gewonnen wird, und kein Grund für die Annahme vorliegt, daß ein eventuell rechtsdrehendes System (3) im d-ψ-Ekgonin bei der Ueberführung in Anhydroekgonin wiederum in ein linksdrehendes verwandelt würde, muß auch für das l- und d-ψ-Ekgonin das System (3) als linksdrehend anerkannt werden. Um aber doch einem eventuellen Einwand, wie er durch Willstätter in der zitierten Fußnote durch die Worte „Der Bildung von Anhydroekgonin . . . . . dürfte wohl, da . . . . . sehr energische Behandlung mit konzentrierten Säuren bei hoher Temperatur erforderlich ist, keine wesentliche Bedeutung für die Aufklärung der asymmetrischen Systeme im Ekgonin zukommen", bereits im voraus gemacht worden ist, entgegentreten zu können, haben wir Anhydroekgoninchlorhydrat in ganz gleicher Weise und unter gleichen Bedingungen mit konzentrierter Kalilauge behandelt, wie beim l-Ekgonin zur Ueberführung in d-Ekgonin üblich ist. Das Drehungsvermögen des Anhydroekgonins blieb aber durchaus konstant. Daraus folgt aber, daß im Anhydroekgonin das System (3) dieselbe optische Funktion, nämlich linksdrehende besitzen muß, wie im d-ψ-Ekgonin, aber auch l-Ekgonin. Ebenso haben wir auch Anhydroekgonin mit Natriumamylat behandelt und dabei ebenfalls eine Veränderung der optischen Eigenschaften nicht beobachten können. Dieses passive Verhalten ist aber von Wichtigkeit für die Anschauung über das Hydroekgonidin, da dadurch bewiesen wird, daß auch bei der Reduktion des Anhydroekgonins zu Hydroekgonidin die Systeme (1) bis (3) in ihrer optischen Funktion nicht verändert werden.

Danach kann also jetzt die optische Funktion der Systeme (1) bis (3) in allen Ekgoninverbindungen als bestimmt angesehen werden. Damit ist aber auch zugleich die Funktion des vierten Systems im Ekgonin selbst ermittelt. Daß es im l-Ekgonin linksdrehend sein muß, ist ohne weiteres klar, weil sonst die Bildung des d-ψ-Ekgonins aus demselben unmöglich wäre. Es ist daher nur noch die Frage zu beantworten, ob das System (4) im d-ψ-Ekgonin inaktiv, d. h. racemisch oder rechtsdrehend ist. Früher haben wir das erstere für möglich gehalten, sind aber jetzt unbedingt für die zweite Möglichkeit. Die Inversion des Systems (4) ist nämlich nicht als eine optische, sondern in erster Linie als eine stereochemische aufzufassen, als eine Umwandlung der alkalilabilen cis-cis-Form in die alkalistabile cis-trans-Form, so daß also l-Ekgonin dem Tropin, d-ψ-Ekgonin dem ψ-Tropin entspricht[1]). Diese Umwandlung bedingt aber hier zugleich eine Umdrehung des Vorzeichens, aus Linksdrehung muß ebenso starke Rechts-

[1]) Willstätter, Annalen 326, 47 (1902).

drehung werden. Diesem glücklichen Umstande ist es aber zu verdanken, daß wir für das System (4) das Drehungsvermögen sogar in absoluten Zahlen ausdrücken können. Bezeichnen wir das Drehungsvermögen der vier Systeme mit a, b, c, d derart, daß a dem System (1) etc. zukommt, so folgt, daß das Gesamtdrehungsvermögen

für l-Ekgonin $= -a + b - c - d = -57^0$

für d-ψ-Ekgonin $= -a + b - c + d = +21^0$

ist; ziehen wir nun die Gleichung des d-ψ-Ekgonins von der des l-Ekgonins ab, so erhalten wir $-2d = -78^0$ oder $\pm d = \pm 39^0$; das heißt: das System (4) dreht im l-Ekgonin -39^0, im d-ψ-Ekgonin $+39^0$.

Hierin liegt aber ein weiterer Beweis dafür, daß das System (3) in beiden Ekgoninen linksdrehend sein muß; denn es bleibt für die Wirkung aller drei Systeme zusammen nur -18^0. Würden wir das System (3) rechtsdrehend annehmen wollen, so müßte nach $(-a + b + c)$ a größer als $(b + c)$ sein; nach dem Tschugaeffschen Satze werden wir das aber nicht annehmen können, da (COOH) dem System (2) näher steht, dieses also verstärkt (OH) aber zu beiden Systemen in der gleichen Stellung sich befindet, also auf beide Systeme gleichmäßig verstärkend wirken muß.

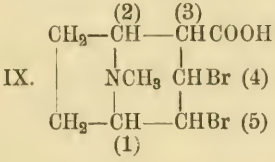
Wir halten demnach jetzt schon die Aufgabe für gelöst. Trotzdem soll noch weiteres Material zur Stütze unserer Anschauung zusammengetragen werden. Dasselbe sollen die Additionsprodukte von Brom resp. von Bromwasserstoff an Anhydroekgonin liefern. Wir haben diese Verbindungen bereits dargestellt, weil wir durch Reduktion derselben auf anderem Wege zum Hydroekgonidin zu gelangen hofften. Es lag in unserer Absicht, die auf diesem Wege gewonnenen Hydroekgonidine mit dem durch direkte Anlagerung von Wasserstoff erhaltenen bezüglich des Drehungsvermögens zu vergleichen, um so zu sehen, ob das Drehungsvermögen des Hydroekgonidins ein konstantes ist. Leider ist uns die Reduktion des Dibromids zu Hydroekgonidin nicht gelungen. Wenigstens deutete das Drehungsvermögen des Reaktionsproduktes darauf hin, daß sich Anhydroekgonin zurückgebildet hatte. Beide Verbindungen sind aber an sich von Interesse, sodaß sie kurz besprochen werden sollen.

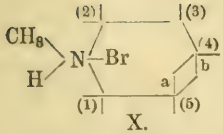
Das Dibromadditionsprodukt „Anhydroekgonindibromid", wie es von Einhorn und Eichengrün[1]) genannt worden ist, haben wir in zwei verschiedenen Modifikationen erhalten. Beim Kochen mit fünf Atomen Brom in Eisessig wurde einmal ein Dibromidbromhydrat erhalten, welches bei 180° schmolz und rechtsdrehend war; $[\alpha]_D$ =

[1]) Ber. 23, 2870 (1890).

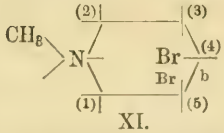
$+ 29{,}95^0$. Doch war die Ausbeute nur gering. Verbessert wurde dieselbe, als nur auf dem Wasserbade 25—30 Stunden erwärmt wurde. Das Reaktionsprodukt war jedoch ein anderes; der Schmelzpunkt lag bei 188° C., und die Ebene des polarisierten Lichtstrahls wurde nach links abgelenkt: $[\alpha]_D = -82{,}18^0$. Dem Anhydroekgonindibromid kann nur die Formel IX zukommen. Wie man sieht, haben wir hier sogar fünf asymmetrische Kohlenstoffatome, von denen 1—3 wie im Anhydroekgonin sich verhalten werden. Für (4) und (5) sind jedoch mehrere Möglichkeiten vorhanden. Zur Ableitung derselben wird es erforderlich sein, von einer Raumformel Gebrauch zu machen.

IX.

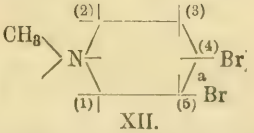




X.



XI.



XII.

Denken wir uns das Ringsystem des Tetrahydropyridinkerns im Anhydroekgonin als in der Ebene des Papieres liegend, so wird die am Stickstoff befindliche Methylgruppe über derselben liegen, die Bindung a ebenfalls über, b unter dieselbe hervorragen. Lassen wir nun Brom einwirken, so haben wir drei Möglichkeiten:

1. Die Bindung a wird aufgelöst, es lagert sich Br_2 an und zwar werden diese beiden Bromatome alsdann ebenfalls über der Ebene des Papieres liegen, sie stehen also zur Methylgruppe in der cis-cis-Stellung: Formel XI.

2. Die Bindung b wird durch Anlagerung von Brom aufgelöst. Die beiden Bromatome stehen dann zum Methyl in trans-Stellung: Formel XII.

3. In einem Teil der Moleküle wird a, in dem anderen b aufgelöst. Es entsteht also ein Gemisch von XI und XII.

Andere Möglichkeiten bestehen nicht, wenn man davon absehen will, daß im System (4) bei Formel XI eine Umlagerung in die cis-trans-Form nach Analogie des Uebergangs von l-Ekgonin in d-ψ-Ekgonin stattfinden kann. Eine derartige Umlagerung ist aber in saurer Lösung wenig wahrscheinlich. Es bleiben also die genannten Fälle zu berücksichtigen.

Eine Betrachtung des Strukturmodells lehrt nun, daß in Analogie von l-Ekgonin und d-ψ-Ekgonin in Formel XI das System (4) linksdrehend sein muß und umgekehrt in Formel XII rechtsdrehend. Welches Drehungsvermögen die Systeme (5) besitzen werden, läßt sich zunächst nicht entscheiden. Nur vermuten läßt sich, daß sie nach derselben Richtung drehen werden, wie die Systeme (4). Doch bleibt das unsicher.

Einfacher und vor allem leichter zu entscheiden liegen die Verhältnisse bei dem Bromwasserstoffadditionsprodukte des Anhydroekgonins, dem Anhydroekgoninhydrobromid von Eichengrün und Einhorn[1]). Allerdings sind hier, abgesehen von Gemischen, vier Möglichkeiten vorhanden, nämlich Brom lagert sich an System (4) und zwar entweder in cis- oder in trans-Stellung an, oder an (5) ebenfalls entweder in cis- oder trans-Stellung. Von diesen Möglichkeiten ist nach den Untersuchungen Willstätter's über das Tropin die zweite die wahrscheinlichste, sodaß dieses „Hydrobromid" als ein d-ψ-Ekgonin aufzufassen wäre, in dem die Hydroxylgruppe durch Brom ersetzt wäre. Das optische Verhalten $[\alpha]_D = +42{,}3^0$ spricht für diese Annahme. Es soll nun versucht werden, das Bromatom in dieser Verbindung durch Hydroxyl zu ersetzen; ob dies wird möglich sein, ohne eine Abspaltung der Karboxylgruppe herbeizuführen, läßt sich nicht voraussagen. Wir vermuten, letztgenannte Möglichkeit vorausgesetzt, daß dann d-ψ-Ekgonin entstehen wird. Wäre dies der Fall, so wäre damit noch ein direkter Beweis für die Richtigkeit der den einzelnen asymmetrischen Kohlenstoffatomen zugesprochenen optischen Funktionen erbracht. Leider mußten diese wichtigen Untersuchungen noch verschoben werden, da der eine von uns seine Tätigkeit in Deutschland wegen Rückkehr in die Heimat abschließen mußte.

Experimenteller Teil.

d-ψ-Ekgonin aus l-Ekgonin.

Das käufliche E. Merck'sche l-Ekgonin wurde, da es durch etwas zu niedrigen Schmelzpunkt — 195° C. — und etwas zu niedriges Drehungsvermögen als etwas verunreinigt angesehen wurde, durch wiederholtes Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol gereinigt. Es wurde sodann nach dem Verfahren von Einhorn und Marquardt[2]) durch 26stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade mit Kalilauge (1:2) in die d-ψ-Verbindung übergeführt. Das schwach rötliche Reaktionsprodukt wurde mit Salzsäure angesäuert und zur

[1]) Ber. 23, 2888 (1890).
[2]) Ber. 23, 486 und 981 (1890).

Trockne eingedampft. Durch Extrahieren und wiederholtes Umkrystallisieren mit absolutem Alkohol wurde das d-ψ-Ekgoninchlorhydrat vom richtigen Schmp. 236° C. erhalten. Es ist ziemlich hygroskopisch.

1,071 g zu 25,05 ccm aufgelöst drehten, bei l = 1,886, 1,7° nach rechts. Folglich $[\alpha]_D = +21{,}1°$.

Anhydroekgonin aus d-ψ-Ekgonin.

Das so erhaltene d-ψ-Ekgonin wurde nach Einhorn und Marquardt (l. c.) mit chlorwasserstoffgesättigtem Eisessig 4 Stunden im Einschlußrohr auf 140° C. erhitzt. Das durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol gereinigte, gut krystallisierende Salz schmolz, wie das aus l-Ekgonin dargestellte Anhydroekgoninchlorhydrat, bei 240° C. Auch der Schmelzpunkt des Goldsalzes war der gleiche — 192° C. Das spezifische Drehungsvermögen betrug $[\alpha]_D = -61{,}5°$, sodaß in der Tat das Anhydroekgonin aus d-ψ-Ekgonin mit dem aus l-Ekgonin vollständig identisch ist.

Einwirkung von konzentrierter Kalilauge auf Anhydroekgonin.

Um festzustellen, ob ein im d-ψ-Ekgonin rechtsdrehendes System durch die Einwirkung von Chlorwasserstoff-Eisessig wieder linksdrehend geworden sei, haben wir Anhydroekgonin mit konzentrierter Kalilauge (1:2) genau wie bei der Umwandlung des l-Ekgonins in d-ψ-Ekgonin 26 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure, Eindampfen zur Trockne wurde das Anhydroekgoninchlorhydrat mit absolutem Alkohol ausgezogen und aus dem gleichen Lösungsmittel umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des Chlorhydrates wurde zu 238°, der des Goldsalzes zu 192° gefunden, während das Drehungsvermögen mit $[\alpha]_D = -62{,}8°$ mit dem für Anhydroekgoninchlorhydrat innerhalb der Fehlergrenzen genügende Uebereinstimmung zeigt, sodaß jedenfalls von einer Umwandlung eines linksdrehenden Systems zu einem rechtsdrehenden nicht die Rede sein kann. Damit ist bewiesen, daß im Anhydroekgonin das System, welches bei der Inversion des l-Ekgonins umgewandelt wird, nicht mehr enthalten sein kann.

Darstellung von Hydroekgonidin.

Das Hydroekgonidin wurde nach der Vorschrift von R. Willstätter[1]) dargestellt. Salzsaures Anhydroekgonin wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Silberoxyd in die freie Base

[1]) Ber. 30, 711 (1897).

verwandelt, im Filtrat das überschüssige Silber durch Schwefelwasserstoff entfernt und die filtrierte Lösung zur Trockne eingedampft. Aus Alkohol von 95% umkrystallisiert, in absolutem Alkohol ist Anhydroekgonin sehr schwer löslich, schmolz die freie Base bei 235°.

10 g freies Anhydroekgonin wurden nunmehr in 50 ccm reinem Amylalkohol gelöst und in rascher Folge zu der am Rückflußkühler siedenden Flüssigkeit 10 g Natrium in kleinen Stückchen hinzugegeben, wobei das Anhydroekgonin bald in Lösung ging. Sobald die Reaktion träge wurde, wurden in vier Portionen je 20 ccm heißer Amylalkohol hinzugegeben. Nach etwa $1^1/_2$ Stunden war alles Natrium gelöst. Nach dem Abkühlen auf 80° wurden 100 ccm 20%iger Salzsäure hinzugefügt und durch Umschütteln die Base als salzsaures Salz in wässerige Lösung gebracht. Die saure Lösung wurde zur Trockne eingedampft und mit absolutem Alkohol extrahiert, wobei das salzsaure Hydroekgonidin in Lösung geht. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas Amylalkohol wurde das Salz in Täfelchen erhalten, die bei 232—235° schmolzen (234—236°, Willstätter). Zur weiteren Reinigung wurde das Chlorhydrat in das Goldsalz verwandelt und wiederholt aus heißem Wasser umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt desselben lag bei 227° C., während Willstätter dafür 210—212° angibt. Auch enthielt dieses Goldsalz 5 Mol. Wasser, während Willstätter nur 3 Mol. Wasser gefunden hat. Es scheint, als ob das Hydroekgonidinchloroaurat mit wechselnden Mengen von Wasser krystallisieren kann. Denn bei einer Wiederholung des Versuches durch den einen von uns wurde ein wasserfreies Goldsalz erhalten, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 233° C. schmolz.

Analyse des mit $5H_2O$ krystallisierenden Salzes:

0,2937 g Substanz gaben 0,0447 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{15}NO_2HAuCl_4 + 5H_2O$:	Gefunden:
H_2O 15,02%	15,20%.

0,2490 g Substanz gaben 0,0960 g Au.

Berechnet für $C_9H_{15}NO_2 \cdot HAuCl_4$:	Gefunden:
Au 38,73%	38,60%,

während für Anhydroekgoninchloroaurat 38,88% Au berechnet sind.

Die Analyse des Goldsalzes sprach also für die Reinheit desselben.

Da die Formel des Hydroekgonidinchlorhydrats sich von der des Anhydroekgoninchlorhydrats wesentlich im Wasserstoffgehalt unterscheidet — 7,84% gegen 6,93% — wurde das Chlorhydrat der Elementaranalyse unterworfen, wobei leider die Kohlenstoffbestimmung verloren

ging. Die Wasserstoffbestimmung gab einen recht gut passenden Wert:

0,2504 g Substanz gaben 0,1718 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
H 7,84%	7,70%.

Immerhin aber kann diese Analyse nicht die Gegenwart kleiner Mengen von Anhydroekgoninchlorhydrat ausschließen.

Das Salz wurde sodann optisch untersucht: 0,9491 g wurden zu 25,05 ccm aufgelöst. α_D wurde bei l = 1,886 zu $-0{,}35^0$ gefunden, woraus sich für $[\alpha]_D$ $-4{,}9^0$ berechnen würden.

Nehme man nun an, daß die optische Aktivität nur durch eine Beimengung von Anhydroekgoninchlorhydrat bedingt gewesen wäre, daß also, was theoretisch nicht wohl möglich ist, das Hydroekgonidinchlorhydrat optisch inaktiv wäre, so müßten bei $[\alpha]_D$ für Anhydroekgonin = $-61{,}5^0$ in dem angewendeten Chlorhydrat rund 8% Anhydroekgoninchlorhydrat enthalten gewesen sein. Das ist aber nicht möglich, wie aus folgendem Versuche hervorgeht. Hydroekgonidinchloroaurat wurde mit etwa 8% Anhydroekgonidinchloroaurat vermischt. Der Schmelzpunkt des Gemisches lag bei 205—207°. Wenn man also in einem Hydroekgonidinchloroaurat die Gegenwart des Anhydroekgonins annehmen will, so kann man dies — nach dem Schmelzpunkt — eher bei dem Willstätter'schen Präparate, als bei dem unserigen; und doch hat Willstätter ein inaktives Präparat in den Händen gehabt. Wir vermögen das zunächst nicht zu erklären, glauben jedoch, daß ein Zufall hierbei mitgespielt hat, daß dem Willstätter'schen Präparate eine kleine Menge eines rechtsdrehenden Körpers (d-Ekgonin?) beigemengt gewesen ist.

Gemäß eines Uebereinkommens des einen von uns mit Herrn Prof. Willstätter haben wir Herrn Willstätter vor Veröffentlichung unserer Befunde von den Resultaten Mitteilung gemacht. Herr Willstätter hatte daraufhin die Freundlichkeit, darauf aufmerksam zu machen, daß ein Hydroekgonidin erst dann als frei von Anhydroekgonin anzusehen sei, wenn es gegen Permanganat beständig wäre. Da die Präparate, welche zu vorstehenden Untersuchungen gedient hatten, aufgebraucht waren, hat der eine von uns die Versuche nochmals wiederholt. Es wurde dabei gefunden, daß zur Reindarstellung des Hydroekgonidins das Goldsalz des Hydroekgonidinäthylesters recht geeignet ist. Dieser Ester bildet sich sehr leicht, wenn man das mit Salzsäure ausgeschüttelte Reduktionsprodukt durch Eindampfen konzentriert und noch vor dem vollständigen Verdampfen mit absolutem Alkohol extrahiert. Die alkoholische Lösung wird eingeengt, wobei der Ester entsteht, und dann in das Goldsalz verwandelt. Dasselbe

ist im Verhältnis zum Hydroekgonidinchloroaurat sehr schwer löslich und daher leicht durch Umkrystallisieren zu reinigen. Durch Zerlegen des Goldsalzes mit Schwefelwasserstoff und wiederholtes Eindampfen des Filtrates mit rauchender Salzsäure wurde das Hydroekgonidinchloroaurat gewonnen, wiederum in das Goldsalz verwandelt und wiederholt umkrystallisiert. (Schmp. 233°.)

0,3669 g Substanz gaben 0,0028 g H_2O.
0,3641 „ „ „ 0,1399 „ Au.

Berechnet für $C_9H_{15}NO_2 \cdot HAuCl_4$	Gefunden:
Au 38,7%	38,4%.

Das daraus endlich gewonnene Hydroekgonidinchlorhydrat diente zur polarimetrischen Untersuchung.

1,52 g wurden in 15 g Wasser gelöst = 16,52 g Lösung. Bei l = 2 wurde α_D im Mittel zu — 0,67 gefunden. Daraus folgt für $[\alpha]_D$ = — 3,55°.

Nähme man nun an, Hydroekgonidin wäre inaktiv, die optische Aktivität wäre nur auf Rechnung des noch beigemengten Anhydroekgoninchlorhydrats zu setzen, so würde daraus eine Konzentration c = 0,54 folgen. Um festzustellen, ob dies möglich sei, habe ich eine mehr als zehnfach schwächere Lösung von Anhydroekgoninchlorhydrat in Wasser 0,05 : 100 bereitet und dieselbe auf ihr Verhalten gegenüber Permanganat zugleich mit obiger Hydroekgonidinchlorhydratlösung geprüft. Je 2 ccm der Lösungen wurden mit 1 ccm $^n/_{100}$ $KMnO_4$ (0,316 : 1000) versetzt. Beim Anhydroekgonin trat fast momentan Entfärbung ein, während Hydroekgonidin etwa 15 Minuten rot gefärbt blieb. Der Grad der möglichen Verunreinigung wurde dann durch folgende Versuchsreihe ermittelt:

Einerseits wurden 2 ccm obiger Hydroekgonidinlösung, andererseits 0,2 — 0,4 — 0,6 — 0,8 — 1,0 — 1,2 ccm der Anhydroekgoninlösung 0,05 : 100 mit je 1 ccm Permanganatlösung versetzt. Entfärbung trat ein bei:

1,2 ccm nach 1′ 5″
1,0 „ „ 1′ 30″
0,8 „ „ 2′ 15″
0,6 „ „ 3′ 50″
0,4 „ „ 12′ 50″
0,2 „ „ 20′ noch rötlich
2 ccm Hydroekgonidin nach 12′ 45″.

Daraus folgt, daß in den 2 ccm Hydroekgonidinlösung, wenn man von anderen leicht oxydablen Verunreinigungen absehen will, nicht mehr als 0,0002 g Anhydroekgoninchlorhydrat enthalten sein konnten. Diesem Gehalte entspricht aber unter obigen Verhältnissen nur ein Drehungsvermögen von α_D = 0,01°, also innerhalb der Fehlergrenzen.

Anhydroekgonin konnte also höchstens in minimalen Spuren das Hydroekgonidin verunreinigen. Dieses Bedenken gegen die Richtigkeit meiner Untersuchungen konnte also ohne weiteres als beseitigt angesehen werden. Hingegen ist mir im Laufe der Untersuchung ein anderes aufgestoßen, nämlich daß die Drehung zum Teil durch beigemengtes l-Ekgoninchlorhydrat bedingt sein könnte. Das Ekgonin ist gegen Permanganat ebenfalls recht beständig und kann daher durch Permanganat nicht erkannt werden. Einige Versuche, welche in dieser Richtung angestellt wurden, sind noch nicht eindeutig genug, um jetzt schon darüber berichten zu können. Das soll in einer weiteren Abhandlung geschehen, die auch über die nachstehenden Versuche ergänzende Mitteilungen bringen soll.

Einwirkung von Natriumamylat auf freies Anhydroekgonin in amylalkoholischer Lösung.

Um feststellen zu können, ob bei der Reduktion des Anhydroekgonins zu Hydroekgonidin mit Natrium in amylalkoholischer Lösung die Systeme (1—3) in ihren optischen Funktionen unverändert bleiben können, haben wir freies Anhydroekgonin mit Amylalkohol, der zuvor durch Natriumzusatz in Amylalkoholat verwandelt worden war, mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht; wir haben also dabei dieselben Bedingungen obwalten lassen, wie sie nach Willstätter bei der Reduktion des Anhydroekgonins zu Hydroekgonidin inne gehalten werden, nur daß die Wirkung des naszierenden Wasserstoffs ausgeschaltet wurde. Nach mehrstündigem Kochen wurde mit Salzsäure angesäuert, zur Trockne eingedampft und mit absolutem Alkohol extrahiert. Beim Verdunsten desselben verblieben reichliche Mengen des in strahlenförmig angeordneten Nadeln krystallisierenden Anhydroekgoninchlorhydrats vom Schmp. 240—241°. Das daraus dargestellte Goldsalz schmolz bei 192°, $[\alpha]_D = -61{,}7°$. Eine auch nur teilweise Inaktivierung war daher nicht eingetreten. Es darf daher wohl angenommen werden, daß die Systeme (1—3) auch bei der Reduktion zu Hydroekgonidin eine Veränderung nicht erleiden werden.

Anhydroekgonindibromid.

a) Rechtsdrehende Modifikation.

Als wir nach der Vorschrift von Eichengrün und Einhorn[1]) in einem Rundkolben mit aufgeschliffenem Kühler 20 g Anhydroekgoninchlorhydrat mit 15 g Eisessig und 40 g Brom (= 5 Atomen) zuerst im Wasserbade bis zur Lösung erwärmten und dann bis zum Verschwinden des Bromdampfes kochten, konnten wir das Reaktions-

[1]) Ber. 23, 2873 (1890).

produkt nicht wie genannte Autoren sofort zur Krystallisation bringen. Erst nach einigen Tagen schied sich eine gelblichrot gefärbte pulvrige Substanz aus, welche bei 154° C. schmolz, während das Perbromid des Anhydroekgonindibromidbromhydrats in gut ausgebildeten Prismen krystallisiert und bei 145° schmelzen soll. In der Tat zeigte sich, daß die gewonnene Verbindung trotz Ueberschusses an Brom aus Anhydroekgoninbromhydrat-Perbromid bestand.

0,2030 g Substanz gaben 0,2793 g AuBr.

Berechnet für $C_9H_{13}NO_2 \cdot HBr \cdot Br_2$:	Gefunden:
Br 58,82%	58,60%.

Durch Einleiten von Wasserdampf in die konzentrierte wässerige Lösung wurde das Perbromid zerlegt; aus der wässerigen Lösung krystallisierten nadelförmige Krystalle, die sich durch den Schmelzpunkt — 220° C — als Anhydroekgoninbromhydrat charakterisieren ließen.

Die Mutterlaugen von dem Perbromid des Anhydroekgonins wurden nur mit wenig Wasser verrieben, worauf sich dunkelrote Krystalle ausschieden, die in Uebereinstimmung mit den Angaben von Eichengrün und Einhorn für das Perbromid des Dibromids bei 145° C. schmolzen. Nach dem Zerlegen mit Wasserdampf schied sich aus der wässerigen Lösung ein schwerlösliches Salz in prismatischen Krystallen aus, das bei 180° schmolz und optisch rechtsdrehend war.

0,776 g zu 25,05 ccm aufgelöst lenkten im 1,886 dm-Rohr den polarisierten Lichtstrahl um 1,75° nach rechts ab: $[\alpha]_D = + 29{,}95°$. Da die Ausbeute an Anhydroekgonindibromid nur wenig befriedigte, haben wir die Methode etwas modifiziert, dabei aber ein linksdrehendes Dibromid erhalten.

b) Linksdrehende Modifikation.

Unter sonst gleichen Bedingungen wurde von dem Kochen der Lösung ganz abgesehen, da wir befürchteten, daß die geringe Ausbeute durch Nebenreaktionen, bedingt durch zu energische Einwirkung des Broms, veranlaßt sei. Es wurde daher bis zur Beendigung der Reaktion nur im Wasserbade erwärmt, was 25—30 Stunden in Anspruch nahm. Die Ausbeute war hier viel besser. Das Perbromid des Dibromids krystallisierte leicht aus, schmolz ebenfalls bei 145° und lieferte bei der Zersetzung mit Wasserdampf ein prachtvoll in abgestumpften, anscheinend regulären Doppelpyramiden (vierseitigen) krystallisierendes, leicht verwitterndes Hydrobromid vom Schmp. 188°. Aeußerlich stimmte also dieses Salz in seinen Eigenschaften mit dem Dibromidbromhydrat von Eichengrün und Einhorn überein. Jedoch enthielt unser Salz 4 Mol. Krystallwasser, während genannte Autoren für das in obiger Krystallform krystallisierende Salz $3\,H_2O$ und den Schmp. 181—182°,

für das wasserfrei in säulenförmigen monoklinen Prismen krystallisierende hingegen als Schmp. 187—188° angaben.

1. 0,2984 g Substanz gaben 0,0441 g H_2O bei 100°.
2. 0,3847 „ „ „ 0,0560 „ „ „ „

Berechnet für $C_9H_{13}NO_2Br_2 \cdot HBr + 4\,H_2O$: 15,40 % Gefunden: 14,80 und 14,60 %.

Es unterliegt also wohl keinem Zweifel, daß unsere linksdrehende Modifikation mit dem Präparat von Eichengrün und Einhorn nicht identisch ist, sondern, wie auch aus der Darstellungsweise geschlossen werden kann, die rechtsdrehende Modifikation.

Die optische Untersuchung ergab folgendes Resultat: 0,7435 g zu 25,05 ccm aufgelöst lenkten bei l = 1,886 die Ebene des polarisierten Lichtstrahles um — 4,6° ab; daraus berechnet sich $[\alpha]_D = -82{,}2°$.

Reduktionsversuche am Anhydroekgonindibromidbromhydrat.

Wie im theoretischen Teil ausgeführt wurde, haben wir das Dibromid dargestellt, weil wir hofften durch Reduktion desselben mit naszierendem Wasserstoff auf anderem Wege zum Hydroekgonidin gelangen zu können. Ein positiver Erfolg wäre von Bedeutung gewesen, weil wir bei der Darstellung des Hydroekgonidins nach Willstätter immerhin mit einer eventuellen teilweisen Inaktivierung rechnen mußten. Leider ist es uns aber nicht gelungen, das Dibromid zum Hydroekgonidin zu reduzieren, vielmehr fand dem Anscheine nach eine Rückbildung von Anhydroekgonin statt.

1. Reduktion mit Zink und Essigsäure.

1,2 g Dibromanhydroekgoninbromhydrat wurden mit 50 g 10%iger Essigsäure und reichlichen Mengen von Zinkstaub behandelt. Die Reaktionsflüssigkeit haben wir direkt auf das Drehungsvermögen in 1,886 dm langer Schicht untersucht und $\alpha_D = -1{,}6°$ gefunden. Da die Flüssigkeit 57 ccm betrug, ließ sich daraus berechnen $[\alpha]^D = -40{,}3$ für Dibromanhydroekgoninbromhydrat, es hatte also sicher eine Einwirkung stattgefunden, da das Ausgangsmaterial $[\alpha]_D = -82{,}2°$ besaß.

$[\alpha]_D = -80{,}8°$ für Anhydroekgoninchlorhydrat, resp.

$[\alpha]_D = -66{,}3°$ für Anhydroekgoninbromhydrat.

Der Wert auf Anhydroekgoninchlorhydrat berechnet, ist dem berechneten von — 61,5° gegenüber wesentlich zu hoch. Es wurde daher angenommen, daß noch unverändertes Dibromid beigemengt sei und demgemäß noch einmal mit Zink und Essigsäure reduziert, ohne daß jedoch eine weitere Verminderung des Drehungsvermögens zu verzeichnen gewesen wäre.

Daß Zink und Essigsäure häufig nicht reduzierend, sondern unter Einführung einer Doppelbindung dehalogenisierend wirkt, ist aus

vielen Beispielen bekannt, so daß die Rückbildung von Anhydroekgonin nicht unwahrscheinlich ist. Eine Reduktion findet hingegen in der Regel statt bei Verwendung von Palladiumwasserstoff. So hat beispielsweise Zelinsky[1]) das Dijoddimethylchinit auf diese Weise in Hexahydroparaxylol verwandeln können.

2. Reduktion mit Palladiumwasserstoff.

1,3238 g Anhydroekgonindibromidbromhydrat wurden nach den Angaben von Zelinsky mit Zinkpalladium und rauchender Salzsäure behandelt. Auch hier wurde die Reaktionsflüssigkeit (60 ccm) direkt polarisiert. $\alpha_D = -1{,}5^0$, daraus berechnet sich bei $l = 1{,}886$,

$[\alpha]_D = -36{,}1^0$ für Anhydroekgonindibromidbromhydrat und

$[\alpha]_D = -72{,}3^0$ für Anhydroekgoninchlorhydrat.

Das Ergebnis war also im wesentlichen dasselbe. In beiden Fällen wurde das Reduktionsprodukt nicht isoliert, da, wie eingangs erwähnt, der eine von uns die Arbeit unterbrechen mußte. Es sollen jedoch diese Versuche mit etwas größeren Mengen wiederholt werden.

Das Additionsprodukt von Bromwasserstoff an Anhydroekgonin.

Das Anhydroekgoninhydrobromidbromhydrat wurde nach den Angaben von Eichengrün und Einhorn[2]) durch 7tägiges Erhitzen auf 100° von salzsaurem Anhydroekgonin mit der fünffachen Menge von mit Bromwasserstoff bei 0° gesättigtem Eisessig dargestellt. Aus der braunen Reaktionsflüssigkeit schieden sich gut ausgebildete, durchsichtige Krystalle aus, welche aber mit weißen pulverförmigen Massen durchsetzt waren. Die ersteren schmolzen bei 222° C., bestanden also aus bromwasserstoffsaurem Anhydroekgonin. Die pulverigen Massen wurden durch Umkrystallisieren aus Wasser in schönen lichtbrechenden Prismen erhalten, die sich durch den Schmelzpunkt — 250° C. — als Anhydroekgoninhydrobromidbromhydrat von der Formel $C_9H_{14}BrNO_2 \cdot HBr$ erwiesen. Die optische Untersuchung ergab bei einer Lösung von 0,3138 g zu 25,05 ccm, bei $l = 1{,}886$, $\alpha = +1^0$. Folglich $[\alpha]_D = +42{,}3^0$.

Reduktionsversuche haben wir mit diesem Körper bisher nicht gemacht. Dieselben sollen noch nachgeholt werden. Ebenso soll versucht werden, im Anhydroekgoninhydrobromid das Bromatom durch Hydroxyl zu ersetzen, um auf diese Weise die Stellung desselben zu ermitteln. Es steht, wie erwähnt, zu erwarten, daß d-ψ-Ekgonin dabei entstehen wird.

[1]) Ber. 3203 (1898).

[2]) Ber. 23, 2888 (1890).

Aus dem pharmakologischen Institut der Universität Christiania.

Ueber die Zusammensetzung des fetten Oeles von Aspidium spinulosum.

Von P. Farup.

(Eingegangen den 21. XI. 1903.)

Die fleischigen Rhizome vieler Farnpflanzen enthalten eigenartige, durch Chlorophyll und braune Farbstoffe dunkelgefärbte, dickflüssige Oele, die, beim Ausziehen der Rhizome mit Aether in Lösung gehend, die Hauptmenge der ätherischen Extrakte darstellen, und mit Filicin oder Filixsäure, sowie verwandten Körpern insofern in einer gewissen Beziehung zu stehen scheinen, als besonders diejenigen Arten, die an letztgenannten Körpern reich sind, zugleich viel Fett enthalten.

Das fette Oel von *Aspidium Filix mas* wurde zuerst (1851) von Luck, der als Bestandteile zwei Fettsäuren, „Filixolinsäure“ und „Filosmensäure“ angibt und dann neuerdings (1898) von Katz[1]) eingehend untersucht. Nach letztgenanntem Autor besteht das Oel des offizinellen Filixextraktes wesentlich aus den Glyzeriden der Oelsäure, Palmitinsäure und Cerotinsäure, und zwar vorwiegend aus Oleïn, während die festen Fettsäuren nur in geringer Menge gefunden wurden. Die Luck'sche „Filosmensäure“ ist nach Katz wahrscheinlich nur als unreine Buttersäure und die „Filixolinsäure“ als gewöhnliche Oelsäure anzusehen.

Ueber das fette Oel von *Aspidium spinulosum* liegen meines Wissens noch keine Mitteilungen vor. Da die Rhizome dieser Art bekanntlich sehr häufig und in bedeutender Menge den offizinellen Rhizomen von *Aspidium Filix mas* beigemischt sind — nach Penndorf[2]) enthielten unter 20 Mustern 12 Rhizome von *Aspidium spinulosum*, zum Teil in Mengen über 50% — schien mir eine Untersuchung des betreffenden Fettes nicht ohne Interesse zu sein.

Zur Gewinnung des fetten Oeles dienten die Rückstände eines ausschließlich aus sicher bestimmten Rhizomen von *Aspidium spinulosum* dargestellten ätherischen Extraktes, das früher im hiesigen Institut von Herrn Prof. Poulsson[3]) auf krystallinische, der Filixsäuregruppe

[1]) Archiv der Pharmazie 1898, S. 655.

[2]) Apoth.-Ztg. 18, S. 141. Cit. nach Ref. in Chem. Zentralblatt 1903, I, S. 892.

[3]) Archiv f. exp. Path. u. Pharmakol., Bd. XLI, S. 246.

zugehörige Substanzen nach der Methode von Böhm, d. h. Verreiben des Extraktes mit gebrannter Magnesia und Auslaugen des pulverförmigen Gemisches mit Wasser, verarbeitet worden war. Dieses Pulver wurde zuerst bei Zimmertemperatur auf Tonplatten vollständig getrocknet und dann mit viel Aether erschöpft. Nach dem Abdestillieren des Aethers erhielt ich 245 g eines dickflüssigen, dunkel bräunlich-grün gefärbten Fettes, eine Quantität, die, wie im nachfolgenden gezeigt wird, die Bestimmung der flüssigen Fettsäuren gestattete, für die Identifizierung der nur spärlich vorkommenden festen Säuren aber zu gering war.

Der weiteren Bearbeitung schien es, um die unangenehmen, hartnäckig anhaftenden Farbstoffe von vorn herein möglichst zu beseitigen, zweckmäßig, eine Entfärbung vorauszuschicken. Das Oel wurde zu diesem Zweck mit absolutem Alkohol und Tierkohle versetzt, auf dem Wasserbade bis zum Wegdampfen des Alkohols erwärmt und aus den Kohlen wieder mittelst leichtsiedendem Petroläther gewonnen. Nach einmaligem Wiederholen dieses Verfahrens war das Fett nur noch schwach gelblich gefärbt. Die weitere Untersuchung wurde in üblicher Weise mit der Verseifung eingeleitet.

224 g Fett wurde mit 750 ccm Alkohol, 450 ccm Wasser und 120 g Aetzkali auf dem Sandbade gekocht, nach beendeter Verseifung die Lösung auf dem Wasserbade vom Alkohol und den größten Teil des Wassers befreit, die Seife zuletzt im Vakuumexsiccator vollständig getrocknet und dann zum Nachweis event. vorhandenen Phytosterins mit absolutem[1]) Aether erschöpft.

Phytosterin.

Die filtrierte ätherische Lösung hinterließ nach dem Verdunsten des Aethers 11,6 g einer festen, gelblich-weißen Masse, die in kochendem Alkohol gelöst wurde. Die beim Erkalten der alkoholischen Lösung ausgeschiedenen Nadeln oder vielleicht eher in einer Richtung stark verlängerten, zugespitzten, zu kleinen Büscheln vereinigten Krystallblättchen waren aber noch lange nicht rein; sie schmolzen nach 5maligem Umkrystallisieren aus Alkohol unscharf schon bei 114° und enthielten vermutlich noch unzersetztes Fett. Die vereinigten Fraktionen wurden deshalb nochmals verseift, nach Abdampfen des Alkohols mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdunstet. Der Rückstand — die Ausbeute war jetzt auf 7,5 g verringert — wurde nach Waschen mit heißem Wasser getrocknet und abermals aus

[1]) Mit Wasser gewaschen und über Phosphorsäureanhydrid und metallischem Natrium destilliert.

absolutem Alkohol umkrystallisiert. Das Produkt zeigte indessen nur unscharfes Schmelzen gegen 118°. Erst die Anwendung von Methylalkohol gab bessere Resultate. Beim Behandeln der aus Alkohol gewonnenen Krystalle mit kochendem Methylalkohol blieb eine weiche, gelbliche Masse ungelöst und aus den filtrierten Lösungen krystallisierten schön weiße, glänzende und leicht abfiltrierbare Nadeln, die nach zwei weiteren Umkrystallisierungen aus Methylalkohol und schließlich noch zwei Krystallisierungen aus Aethylalkohol bei 127,5—129,0° schmolzen. Für weitere Reinigung war die Substanzmenge jetzt zu gering. Obgleich der Schmelzpunkt eines reinen Pflanzencholesterins (131—137°) nicht erreicht wurde, darf in Betracht nachstehender Farbenreaktionen dennoch die Gegenwart des Phytosterins als gesichert betrachtet werden:

I. Mit Salpetersäure erhitzt, gab die Substanz einen gelben Fleck, der auf Zusatz von Ammoniak orangerot wurde.

II. Eine Probe wurde in 2 ccm Chloroform gelöst und 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt. Nach Umschütteln färbte sich die Chloroformlösung rot, während die Schwefelsäure eine stark grüne Fluorescenz zeigte; einige in ein Uhrglas abgegossene Tropfen der Chloroformlösung färbten sich bald blau, dann grün und schließlich gelb; wurde im Reagensglas mehr Chloroform zugesetzt, so färbte sich die Chloroformlösung blau und nach Umschütteln wieder rot.

Flüchtige Fettsäuren.

Die mit Aether ausgezogenen Seifen wurden in Wasser gelöst, mit Weinsäure in kleinem Ueberschuß versetzt, mit Wasserdampf 8 Stunden destilliert, das saure Destillat mit Baryumkarbonat gekocht und heiß filtriert. Das Filtrat hinterließ nach Eindampfen nur einen unbedeutenden Rückstand; nach Zusatz von Schwefelsäure wurden die Fettsäuren in Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung ergab nach Verdunsten des Aethers 1,45 g eines gelblichen, stechend und ranzig nach Buttersäure riechenden Oels. Diese kleinen Buttersäuremengen dürften, wie schon Katz bemerkt, aus der spontanen Zersetzung der Filixkörper herrühren.

Dem durch Destillation von flüchtigen Fettsäuren befreiten Inhalt des Destillationskolbens wurden mittelst Aetherausschüttelungen die übrigen Fettsäuren entzogen; sie wogen nach Abdestillation des Aethers 180 g. Um die Trennung der flüssigen und festen Säuren zu bewerkstelligen, wurde das Säuregemisch nach dem gewöhnlichen Verfahren durch Erwärmen auf dem Wasserbade mit überschüssigem Bleioxyd in die Bleisalze übergeführt und das erhaltene gelbe Pflaster

mit Aether behandelt; es entstand ein emulsionsartiges Gemisch der ätherlöslichen und ätherunlöslichen Anteile, das sich nicht filtrieren ließ, bevor ich mich (wie Katz bei der ähnlichen Operation) der für derartige Zwecke vortrefflichen Sander'schen Filtriervorrichtung bediente. Die Aetherbehandlung wurde fortgesetzt, bis vom Pflaster nichts mehr gelöst wurde, dann die ätherischen Lösungen zur Trockne gebracht, der Rückstand, d. h. die Bleisalze der flüssigen Fettsäuren mit Salzsäure zerlegt und die freien Säuren mit Aether aufgenommen. Die Ausbeute an rohen flüssigen Fettsäuren betrug 131 g.

Flüssige Fettsäuren.

Zur Isolierung der flüssigen Fettsäuren wählte ich die von Hazura[1]) angegebene Methode, d. h. Oxydation in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat, wobei die ungesättigten Fettsäuren so viele Hydroxylgruppen addieren, als sie freie Valenzen enthalten, und gesättigte Oxysäuren bilden, die verhältnismäßig leicht zu trennen sind, und die Natur der im Fette ursprünglich vorhandenen löslichen Säuren anzeigen.

Von der Gesamtmenge der flüssigen Fettsäuren (131 g) wurden 60 g mit 72 ccm Kalilauge von 1,27 spez. Gew. in Seife übergeführt, diese in 4 *l* Wasser gelöst, 4 *l* 1½%ige Chamäleonlösung unter Umrühren im dünnen Strahl zugegossen und nach 10 Minuten langem Stehen so viel schweflige Säure zugesetzt, bis das ausgeschiedene Manganhyperoxyd gelöst und die Reaktion sauer geworden war[2]).

Beim Eintreten der sauren Reaktion schied sich ein flockig krystallinischer, schön weißer Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren und Trocknen auf Tonplatten bei Zimmertemperatur 54 g wog. Durch Waschen mit Aether wurde aus der getrockneten Masse 13,5 g noch unoxydierter Fettsäuren entfernt. Der Rest 40,5 g konnte eventuell entstandene Dioxystearinsäure $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$ (der Oelsäure entsprechend) und Tetraoxystearinsäure oder Sativinsäure $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$ (der Linolsäure entsprechend) enthalten. Zur Trennung dieser Säuren dient die verschiedene Löslichkeit in Aether und kochendem Wasser. Nach Hazura sollen, um die ätherlösliche Dioxystearinsäure zu extrahieren, 20 g des Oxydationsprodukts mehrmals 24 Stunden mit je 2 *l* absoluten Aethers bei gewöhnlicher Temperatur behandelt und dann der in Aether unlösliche Anteil zur Gewinnung der Sativinsäure mit Wasser ausgekocht werden. Es schien mir zweckmäßiger die

[1]) Benedikt und Ulzer: Analyse der Fette, III. Aufl., Berlin 1897, S. 126.

[2]) Cfr. Hazura: Monatsh. f. Chem. 1887, 147, 156, 260; 1888, 180, 198, 469, 478, 941, 947; 1889, 190.

Aetherbehandlung im Soxhlet'schen Apparat vorzunehmen. Die Extraktion ging aber sehr langsam von statten.

Es wurden extrahiert:

während	der	ersten	2	Stunden	1,10 g
„	„	folgenden	2	„	1,20 „
„	„	„	4	„	2,48 „
„	„	„	4	„	1,65 „
„	„		4	„	1,30 „
„	„	„	4	„	1,15 „
„			4		0,95 „
„	„	„	8	„	0,65 „
„	„	„	8	„	0,55 „

d. h. in 40 Stunden 11,03 g. Der Rückstand wurde noch zweimal mit je 1 *l* absoluten Aether bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschütteln maceriert; aus den ätherischen Lösungen krystallisierten sowohl abgestumpfte rhombische Tafeln (Dioxystearinsäure), wie Nadeln (Sativinsäure), die letzteren sogar in reichlicher Menge. Durch Auskochen des ätherbehandelten Rückstandes mit Wasser wurden 2,30 g Nadeln erhalten. Es wurde also durch dieses Verfahren keine glatte Trennung erlangt, indem die beiden betreffenden Säuren sich in Aether löslich zeigten. Ich änderte daher das Verfahren in folgender Weise, die gute Resultate gab: 60 g der flüssigen Säuren wurden wie oben angegeben mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydiert und die gebildeten Oxysäuren mit 800 ccm Aether von noch unoxydiertem Fett befreit. Der Rückstand (40 g) wurde nicht mit Aether behandelt, sondern nach dem Trocknen sogleich mit 8 *l* Wasser ausgekocht (1 Stunde). Aus der heiß filtrierten Lösung schieden sich beim Erkalten 2,70 g schön weiße, ausschließlich aus Nadeln bestehende Krystalle aus. Ein zweites Auskochen ergab nur eine minimale Ausbeute. Die mit Wasser extrahierte und wieder getrocknete Masse wurde aus absolutem Alkohol krystallisiert; die erhaltenen voluminösen Ausscheidungen zeigten sich unter dem Mikroskope nur aus rhombischen Tafeln bestehend. Dieses Verfahren ermöglicht demnach eine sehr befriedigende Trennung und besitzt dazu den Vorteil, daß die Verwendung großer Mengen absoluten Aethers umgangen wird.

Reinigung der Oxysäuren.

Die aus Wasser erhaltenen, voraussichtlich aus Sativinsäure bestehenden Nadeln wurden aus absolutem Alkohol umkrystallisisiert. Der Schmelzpunkt war nach der ersten Krystallisation 157° und stieg nach 10 weiteren Umkrystallisierungen auf 166,5°. Der Schmelzpunkt

der reinen Säure (173°) wurde demnach nicht erreicht. Es geht aber aus den umfassenden Arbeiten Hazura's über die Oxydationsprodukte der flüssigen Fettsäuren hervor, daß die Reindarstellung dieser Substanzen schwierig ist und mehr Ausgangsmaterial als mir zur Verfügung stand erfordert. (Der genannte Autor gibt in seinen ersten Mitteilungen über diesen Gegenstand den Schmelzpunkt der Sativinsäure zu 162° an, und gelangte erst bei fortgesetzten Untersuchungen zu dem Schmelzpunkt 173°.)

Die bei 105° getrocknete Substanz wurde mit Kupferoxyd verbrannt.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$:
C 62,23%	62,07%
H 10,06 „	10,34 „.

Die Säurezahl wurde durch Titrieren mit Kalilauge bestimmt.

Gefunden:	Berechnet:
162,20	160,90.

Die analysierte Substanz ist demnach Sativinsäure, das Vorhandensein von Linolsäure in dem fetten Oele von *Aspidium spinulosum* anzeigend.

Die in kochendem Wasser unlösliche Säure wurde, wie schon erwähnt, aus Alkohol umkrystallisiert. Nach 12maliger Umkrystallisierung zeigten die erhaltenen, rein weißen Krystalle — rhombische, an zwei gegenüberliegenden Ecken abgestumpfte Täfelchen — den Schmelzpunkt 133,5° (nach Saytzew[1]) schmilzt reine Dioxystearinsäure bei 136,5°, Hazura fand 131—134°).

Die bei 105° getrocknete Substanz wurde mit Kupferoxyd verbrannt.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$:
C 68,26%	68,35%
H 10,98 „	11,39 „.

Säurezahl:

Gefunden:	Berechnet:
178,4	177,2.

Die vorliegende Substanz ist demnach Dioxystearinsäure, die Gegenwart der Oelsäure in dem Oel von *Aspidium spinulosum* anzeigend.

Das wässerige Filtrat von der Schwefeldioxydfällung (vergl. S. 20), welches die in viel Wasser löslichen Hexaoxystearinsäuren, Linusinsäure und Isolinusinsäure, enthalten konnte, wurde mit Kalilauge neutralisiert, filtriert, auf $^1/_{12}$ seines Volums eingedampft und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die entstandene geringe flockige Ausscheidung wurde abfiltriert, bei Zimmertemperatur getrocknet und mit Aether behandelt. Der ungelöste Rückstand (nur

[1]) Journal für prakt. Chemie (2), 34, S. 304. Cit. nach Beilstein.

0,36 g aus 120 g flüssigen Fettsäuren) lieferte nach zweimaliger Umkrystallisation, erst aus Alkohol, dann aus Wasser, weiße bei 174° nicht vollständig scharf schmelzende Nadeln. Sie bestanden wahrscheinlich aus Isolinusinsäure, die nach Hazura Nadeln bildet und bei 173—175° schmilzt, während die Linusinsäure in rhombischem, bei 203—205° schmelzende Tafeln krystallisiert. Die Isolinusinsäure ist das Oxydationsprodukt der Isolinolensäure, entsteht aber in kleinen Mengen ebenfalls bei alkalischer Permanganatoxydation von Linolsäure.

Feste Fettsäuren und Glyzerin.

Der in Aether unlösliche Anteil des Bleipflasters (siehe S. 20) wurde mit Salzsäure zerlegt, die freien Säuren in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung nach dem Entwässern mit Chlorcalcium eingedunstet.

Der 19 g wiegende Rückstand erstarrte aber nach dem Erkalten nur teilweise und enthielt noch flüssige Säuren. Das Säuregemisch wurde daher nochmals, diesmal nach der von Krundt[1]) angegebenen Methode, mit Bleizucker in die Bleisalze überführt und die Seife, wie oben angegeben, mit Salzsäure und Aether behandelt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren war die Ausbeute an festen Fettsäuren auf 7 g verringert. Da eine Trennung und Bestimmung der einzelnen Säuren bei dieser geringen Menge keine sicheren Resultate versprach, wurden diesbezügliche Versuche nicht angestellt.

Zum Nachweis des Glyzerins diente die nach der ersten Kaliverseifung, Abtreiben der flüchtigen Säuren mit Wasserdampf und Ausschütteln der übrigen Säuren mit Aether (vergl. S. 19) erhaltene wässerige Flüssigkeit, in der sich neben Glyzerin noch überschüssige freie Weinsäure und Kaliumtartrat befanden.

Diese Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahiert. Die nach dem Verdunsten des Alkohols aus dem Filtrate resultierende süßschmeckende Flüssigkeit, die noch Spuren von Fettsäuren und Kaliumtartrat sowie braune Farbstoffe enthielt, wurde zur Entfernung dieser Verunreinigungen mit Alkohol und Tierkohle mehrere Stunden erwärmt und zuletzt nach Filtrieren und Verjagen des Alkohols 4,5 g einer nur schwach gelblich gefärbten, öligen Flüssigkeit gewonnen, die rein süß schmeckte, mit Wasser in jedem Verhältnis klar mischbar war, mit Boraxpulver gemischt die Flamme grün färbte, und mit saurem Kaliumsulfat erhitzt den stechenden Geruch des Akroleïns verbreitete.

---

[1]) Vergl. Benedikt und Ulzer: Analyse der Fette, III. Aufl., 1897, S. 167—68.

Durch Destillieren im Vakuum wurde eine vollständig farblose Flüssigkeit erhalten. Die vorliegende Flüssigkeit war demnach Glyzerin.

Das fette Oel des ätherischen Extrakts von *Aspidium spinulosum* besteht nach obenstehendem in überwiegender Menge aus Olein. Nachgewiesen wurde außerdem Phytosterin, Linolsäure (ca. 4% der flüssigen Fettsäuren), feste Fettsäuren (die nicht näher untersucht wurden) und wahrscheinlich Isolinolensäure.

In differentialdiagnostischer Beziehung ist das Phytosterin bemerkenswert, das von Katz in dem fetten Oel des offizinellen Filixextrakts nicht gefunden wurde.

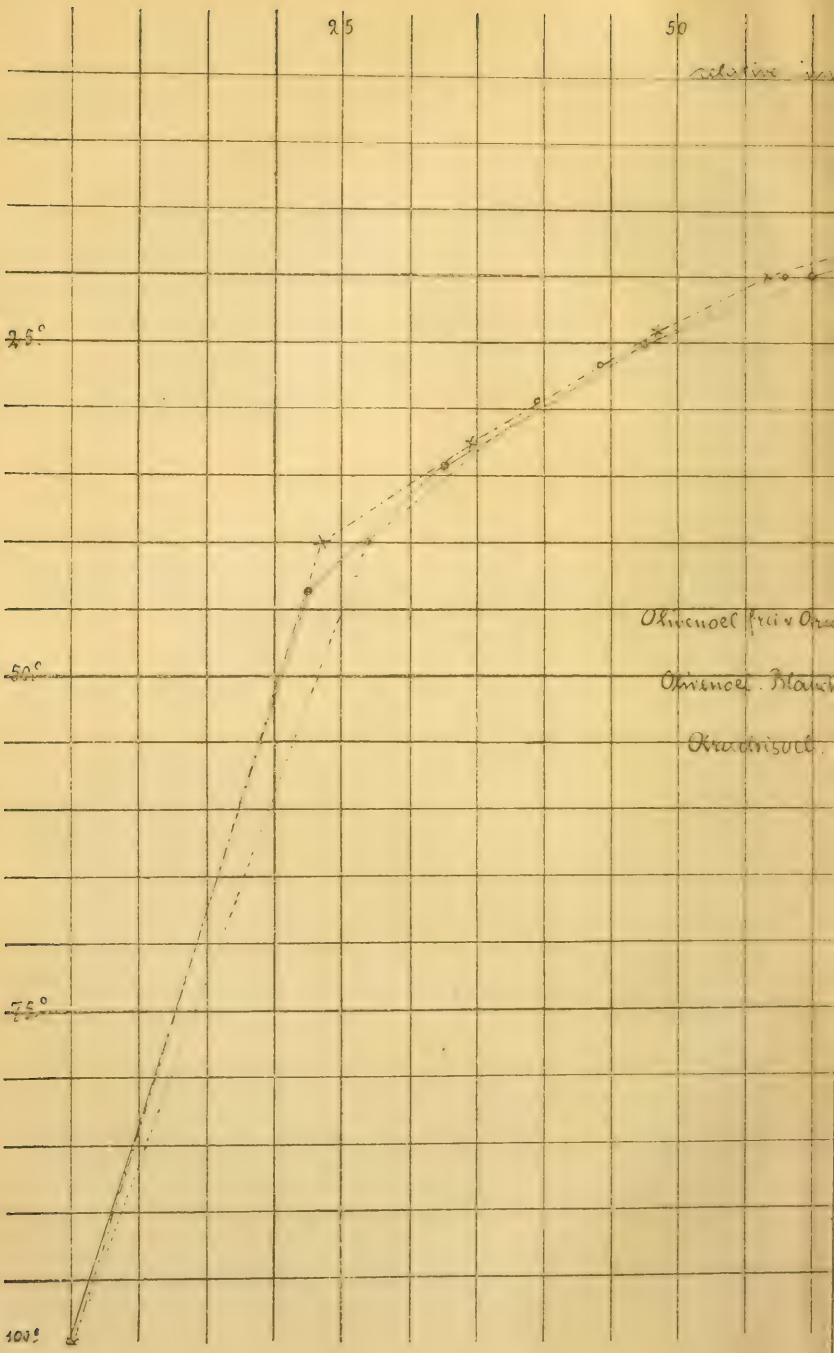
Untersuchung über die relative innere Reibung von Speisefetten und fetten Oelen.

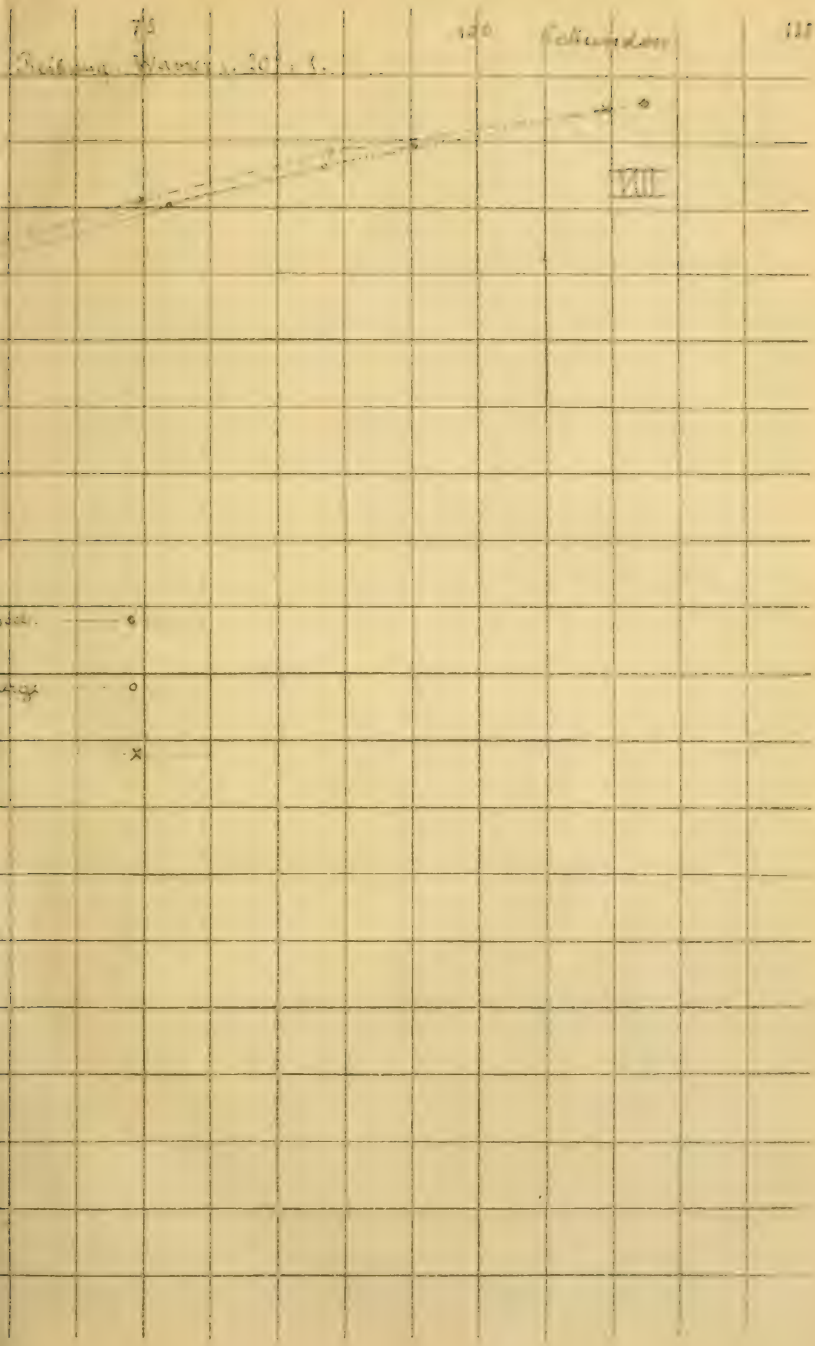
Von M. Pleißner in Pulsnitz in Sachsen.

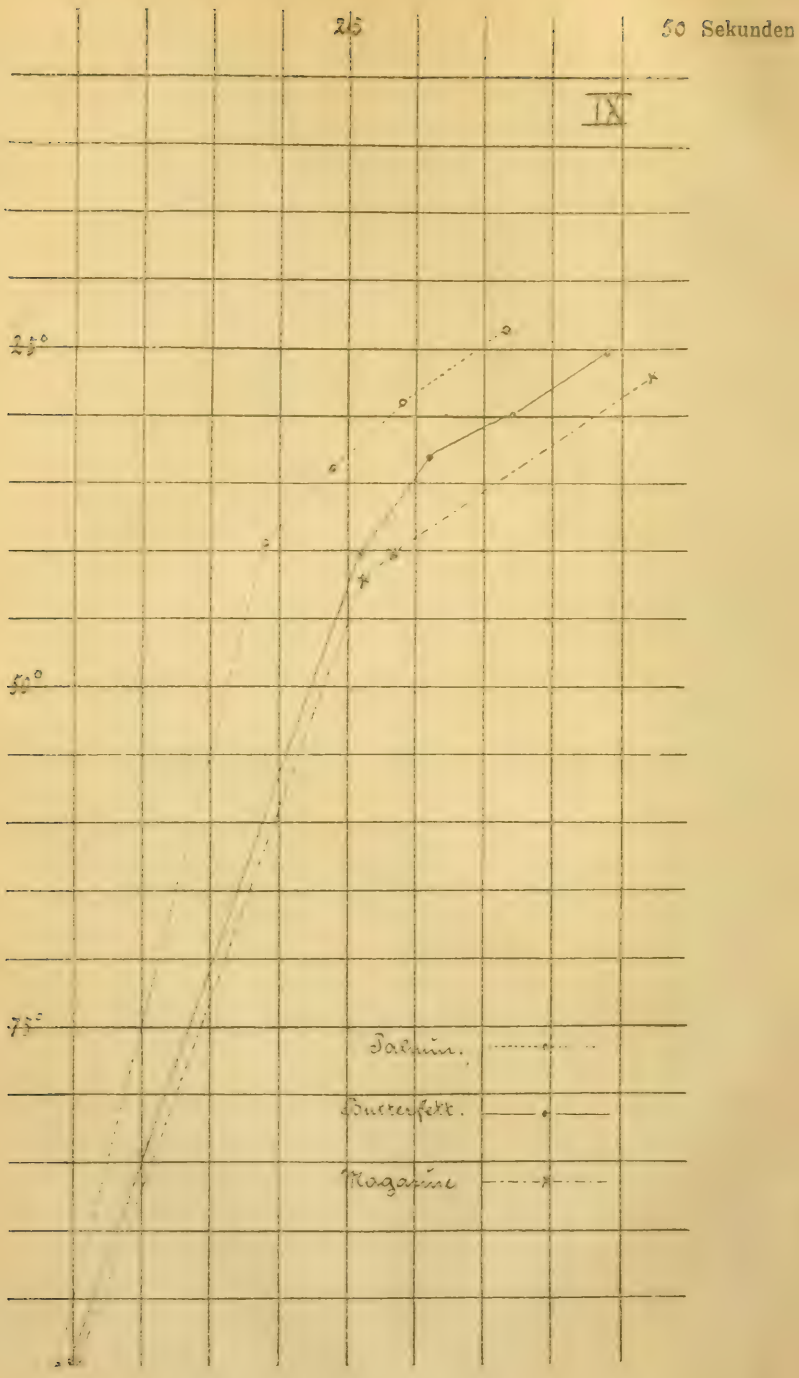
(Eingegangen den 7. XI. 1903.)

Vorliegende Versuche über die relative innere Reibung (Viskosität, Zähigkeitsgrad, Flüssigkeitsgrad) sollen dazu dienen, diese Eigenschaft bei den Fetten und fetten Oelen zu erforschen und durch Vergleich untereinander etwaige die Fette charakterisierende Merkmale zu ermitteln. Es handelt sich nicht um eine Untersuchung, die Aufklärung über die Theorie der inneren Reibung bringen soll, sondern um Beantwortung der Frage, inwieweit die Eigenschaft der Viskosität zur Untersuchung der in der Pharmazie und zur menschlichen Nahrung am meisten benutzten fetten Oele und Fette praktisch herangezogen werden kann.

Von den 4 Methoden, die zur Bestimmung der relativen inneren Reibung von den Physikern ausgearbeitet worden sind, kommt nur eine in Betracht. Sie benutzt die Ausflußzeit der Flüssigkeiten durch Röhren. Die anderen 3 Methoden, Schwingung von Platten in der Flüssigkeit, Schwingung der Flüssigkeit in U-förmigen Röhren, Abreißen einer Platte von bestimmter Größe von der Oberfläche der Flüssigkeit, sind teils der beanspruchten großen Flüssigkeitsmenge, teils der Schwierigkeit und der mangelhaften Genauigkeit der Beobachtung wegen für die Praxis nicht verwendbar. Die weiteste An-


25
50
relative
25°
50°
75°
100°


75
100
Celsiusdeer
111
VII


50 Sekunden
IX
25°
50°
75°
Talgsäure.
Butterfett.
Margarine

wendung hat die Bestimmung der relativen inneren Reibung in der Technik zur Bewertung von Schmierölen[1]) gefunden und bedient man sich hier des Engler'schen Apparates zur Bestimmung der spezifischen oder relativen inneren Reibung. Der Engler'sche und der hier ebenfalls zu erwähnende Traube'sche Apparat benutzen in ihren Konstruktionen den Ausfluß von Flüssigkeiten durch Röhren. Die benötigte Flüssigkeitsmenge beträgt bei dem Engler'schen Apparat 200 ccm. Diese Menge ist in der Praxis nicht immer zu beschaffen. Der Traube'sche Apparat begnügt sich mit 8—9 ccm Flüssigkeit, er gibt sehr genaue Resultate, hat aber den Uebelstand, daß er sich nur schwer reinigen läßt.

Einen einfachen, leicht zu reinigenden und nur wenig Flüssigkeit erfordernden Apparat beschreibt W. Ostwaldt[2]) in seinem Lehrbuch der Allgemeinen Chemie. Die Methode ist die von Engler und Traube benutzte, und werden nicht die absoluten Werte der inneren Reibung bestimmt sondern die relativen, der Wert des Wassers von 20° gleich 1 gesetzt. Mit Hilfe dieses kleinen Apparates, dessen Herstellung keine Schwierigkeiten bietet, sind die nachstehenden Untersuchungen ausgeführt worden. Aus der Zeichnung ist die Anordnung des Apparates zu ersehen. In einem Wasser- oder Dampfbad ist eine Röhre *de* untergebracht, welche in ihrem obersten Teil, einige Millimeter weit ist, sich bei *c* verjüngt, um in eine Kugel *k* überzugehen, an welche sich die Kapillare *ab* schließt, die ihrerseits wieder in die weitere Röhre *be* übergeht. Man füllt den Apparat bis über die Marke mit der Flüssigkeit durch Aufsaugen, und ermittelt die Zeit, in welcher die Oberfläche der Flüssigkeit durch eine oberhalb und unterhalb der Kugel angebrachte Marke tritt.

Als Wasserbad wurde ein oben und unten geschlossener großer Lampenzylinder benutzt und mit der für den Zeiß'schen Butterrefraktometer vorhandenen Einrichtung zur Erzeugung eines Wasserstromes von bestimmter Temperatur verbunden. Diese Einrichtung diente für die Messungen bei Temperaturen von 10—60°. Für die Messungen bei 100° wurde ein Wasserdampfstrom durch den Apparat geleitet. Die Zeitmessungen wurden mit einem Taschen-Chronoskop ausgeführt, größere Zeitabschnitte wurden an einer Taschenuhr abgelesen.

---

[1]) A. Martens, Schmieröluntersuchungen (Mitteilungen a. d. K. techn. Versuchsanstalten 1888).

[2]) W. Ostwald, Grundriß der allgemeinen Chemie, 1889, S. 114. F. Kohlrausch, Lehrbuch d. praktischen Physik, 1901, S. 223.

Die Berechnung der relativen inneren Reibung ρ geschieht nach der Formel $\rho = \frac{s \cdot t}{\tau}$, wo s das spezifische Gewicht der Flüssigkeit, t ihre Durchlaufszeit durch die beiden Marken und τ die Durchlaufszeit für Wasser von 20° bedeutet. Die Kugel enthielt in dem benutzten Apparat 3,2776 g Wasser von 20°, und fließt diese Menge in 5,5 Sekunden aus.

Bei der Untersuchung der fetten Oele hat sich herausgestellt, daß an den Wandungen der Kugel und der Glasröhre verschieden große Mengen von Oel haften bleiben und dadurch der Bestimmung sich entziehen. Bei einer Temperatur von 20° bleiben ungefähr 1% des fetten Oeles an den Wandungen sitzen.

Tabelle I.

	Bei 10°			Bei 20°			Bei 100°		
	austropfende Oelmenge		Differenz in Prozenten	austropfende Oelmenge		Differenz in Prozenten	austropfende Oelmenge		Differenz in Prozenten
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden	
Olivenöl, Blanche vierge	3,0220	2,9842	−1,2	3,0000	2,9842	−0,5	2,8307	2,8150	−0,5
Olivenöl, frei von Arachisöl . . .	3,0171	3,0376	+0,6	2,9956	2,9240	−2,3	2,8296	2,8164	−0,4
Baumwollsamenöl	—	—	—	3,0240	2,9986	−0,8	2,8625	2,8712	+0,04
Sesamöl	—	—	—	3,0260	2,9852	−1,3	2,8656	2,8657	±
Arachisöl	3,0182	3,0034	−0,4	2,9975	2,9960	−0,05	2,8305	2,8150	−0,5
Differenz im Mittel	—	—	−0,3	—	—	−0,9	—	—	−0,3

Bei den niedrigen Temperaturen muß der Verlust am größten sein, er findet aber eine natürliche Korrektur in dem langsamen Abfluß der Flüssigkeiten. Die gefundenen Zahlen für die abgeflossenen Mengen sind nicht genau, da das Abstreichen des letzten Tropfens immer willkürlich geschehen muß. Die Differenzen sind nicht so bedeutend als daß sich eine Korrektur der Werte erforderlich mache.

Die Ausflußgeschwindigkeiten der fetten Oele schwanken in weiten Grenzen, während die innere Reibung von Leinöl, Sesamöl und Vaselinöl relativ eine geringe ist, erreicht das Rizinusöl bei der Versuchstemperatur von 20° den 20fachen Wert, in mittleren Werten bewegen sich Olivenöl, Arachisöl, Baumwollsamenöl. Eine Unterscheidung oder ein Nachweis gegenseitiger Vermischung dieser Oele kann unter diesen Versuchsbedingungen nicht erreicht werden. Einen größeren Erfolg zeitigte auch nicht die Untersuchung dieser fetten Oele bei 100°. Mit steigender Temperatur sinkt die innere Reibung und beträgt bei 100° ungefähr $^1/_{10}$ des bei 20° gefundenen Wertes.

Wesentlich abweichend verhalten sich Rizinusöl und Paraffin. liquidum D. A.-B. IV. Der Koeffizient $\frac{\rho\ 20}{\rho\ 100}$ ist bei Rizinusöl 54, bei Paraffin 25.

Diese abweichende Stellung des Rizinusöls kann vielleicht zur Identifizierung des Rizinusöls herangezogen werden, nachdem an einer größeren Anzahl von Handelsproben dieses Oeles nachgewiesen worden ist, daß die große Viskositätszahl eine dem reinen Rizinusöl eigentümliche Eigenschaft ist.

Tabelle II.

	20°			100°			$\frac{\rho\ 20}{\rho\ 100}$
	s	t	ρ	s	t	ρ	
Olivenöl, Blanche vierge . .	0,915	348	57,9	0,864	34	5,30	10,9
Olivenöl, Bari, non plus ultra	0,912	339	56,2	0,868	30	4,73	11,9
Olivenöl, frei von Arachisöl	0,914	361	60,0	0,863	33	5,20	11,5
Arachisöl	0,914	340	56,5	0,864	34	5,30	10,7
Leinöl	0,927	219	36,9	0,886	29	4,67	7,8
Rüböl	0,911	421	70,2	0,859	42	6,63	10,6
Baumwollsamenöl	0,922	410	68,7	0,874	33,5	5,32	12,9
Sesamöl	0,924	292	49,0	0,866	33,5	5,27	9,2
Rizinusöl	0,957	4273	743,5	0,911	82	13,58	54,7
Knochenöl	0,910	350	57,9	0,863	33	5,19	11,1
Paraffin. liquid. D. A.-B. IV	0,877	636	101,4	0,805	27,3	3,99	25,4
Vaselinöl (Schmieröl)	0,886	178	28,7	0,847	15,5	2,38	12,0

Die drei zur Untersuchung herangezogenen Olivenöle entsprachen den Anforderungen des Deutschen Arzneibuches, gaben aber, wenn auch in verschiedener Stärke, die Furfurolreaktion. Sehr schwach war die Reaktion bei dem arachisölfreien Olivenöl, während das Arachisöl sie deutlich zeigte. Das mit Blanche vierge bezeichnete Olivenöl stammt von Porto Maurizio und dürfte ein Verschnitt mit Arachisöl sein. Nach Mitteilungen von glaubwürdiger Seite sollen die meisten im deutschen Handel vorkommenden Olivenöle solche Verschnitte mit Arachisöl sein. Das deutsche Publikum soll das nur schwach nach Oliven schmeckende und blasse Oel dem immerhin kräftig aromatisch schmeckenden und gelben oder grünlichgelben reinen Olivenöl vorziehen. Das an dritter Stelle genannte Olivenöl wurde mir von einer bedeutenden Importfirma nach besonderem Auftrag an den Produzenten als frei von Arachisöl geliefert. Das natürliche Vorkommen von Arachinsäure im Olivenöl und die nahezu vollkommene Uebereinstimmung der chemischen und physikalischen Konstanten beider Oele lassen eine vorsichtige Verfälschung von Olivenöl mit Arachisöl nicht mit Deutlichkeit erkennen. Jede Erweiterung unserer Kenntnisse in diesen Oelen, besonders auch umfangreiche Untersuchungen über die im Olivenöl vorkommenden

Mengen Arachinsäure würde von großem Nutzen für die Praxis sein und ermöglichen diese Verschnitte als solche zu kennzeichnen. Leinöl, Rizinusöl und flüssiges Paraffin wurden ebenfalls nach den Angaben des Arzneibuches untersucht und als unverdächtig befunden. Vom Baumwollsamenöl und vom Sesamöl wurden spezifisches Gewicht, Jodzahl und Verseifungszahl in Uebereinstimmung mit den Angaben der Literatur gefunden. Paraffin und Vaselinöl, welche chemisch nicht zu den fetten Oelen gehören, mußten mit berücksichtigt werden, da ihre Verwendungsart die gleiche ist als die der fetten Oele und sie auch wohl zur Verfälschung der fetten Oele Verwendung gefunden haben.

Die chemischen Konstanten leisten bei der Untersuchung der fetten Oele die besten Dienste, während den physikalischen Konstanten, Schmelzpunkt, Dichte, Refraktion, nur eine orientierende Bedeutung beizulegen ist. Trotzdem muß der praktische Apotheker und Nahrungsmittelchemiker das größte Gewicht auf die Ausbildung dieser Methoden legen, da sie schneller und leichter zu handhaben sind als die chemischen Ermittelungen und ihm die für ihn so wichtige Frage zuweilen sofort beantworten, ist ein Körper verdächtig und erscheint eine eingehendere Untersuchung geboten oder nicht?

Der Einfluß der chemischen Konstitution auf die physikalischen Konstanten läßt sich bei den fetten Oelen, da sie komplizierte Gemische von Fettsäuren, von einfachen und zusammengesetzten Glyzeriden sind, nicht so verfolgen wie bei chemischen Individuen und trifft dies auch für die Werte der inneren Reibung zu. Maßgebend für die Größe der Werte scheint die chemische Konstitution der an Glyzerin gebundenen Fettsäuren und die Menge der freien Fettsäuren zu sein.

Scheidet man in einem fetten Oel die Fettsäuren ab, so hat dieses Gemisch verschiedener Fettsäuren eine bedeutend kleinere relative innere Reibung als das ursprüngliche fette Oel, die Zähigkeit ist ungefähr auf die Hälfte zurückgegangen.

Tabelle III.

Oelsäuren aus	100°			Fettes Oel / Fettsäure
	s	t	ρ	
Olivenöl, Bl. vierge	0,827	15,5	2,33	2,3
Olivenöl, Bari	0,831	17	2,56	1,8
Arachisöl	0,841	18	2,75	1,9
Baumwollsamenöl	0,845	11	1,69	3,1
Sesamöl	0,842	16	2,45	2,2
Rizinusöl	0,876	44,5	7,09	1,9

Aehnliche kleine Werte finden sich auch bei den reinen Fettsäuren. Die relative innere Reibung der Fettsäuren nach dem Typus $C_n H_{2n} O_2$ nimmt mit steigendem Molekulargewicht zu, während die spezifischen Gewichte abnehmen. Die Vergrößerung des Moleküls scheint hier ebenso wie bei der Veresterung mit Glyzerin eine Zunahme des Reibungskoeffizienten zu bedingen. Ungesättigte Säuren wie Oel- und Leinölsäure vermehren den Flüssigkeitsgrad der fetten Oele und haben selbst einen kleineren Reibungskoeffizienten als die gesättigten Fettsäuren mit einer gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen. Welchen Grund die große Zähigkeit des Rizinusöls hat, läßt sich vorläufig nicht sagen, möglich, daß die im Rizinusöl vorkommende Rizinusölsäure, eine ungesättigte Oxysäure, einen bestimmten Einfluß ausübt.

Tabelle IV.

	20°			100°			Molekulargewichte
	s	t	ρ	s	t	ρ	
Buttersäure	0,967	9	1,58	—	—	—	88
Oelsäure	0,886	167	26,9	0,841	21	3,2	282
Palmitinsäure Schmp. 68°, Ep. 60,5°	—	—	—	0,837	28	4,3	256
Stearinsäure Schmp. 68°, Ep. 53°	—	—	—	0,835	28	4,2	284

Schmp. = Schmelzpunkt; Ep. = Erstarrungspunkt.

Von einem weiteren Eingehen auf die Zähigkeit der Fettsäuren konnte Abstand genommen werden, da das Verhalten der freien Fettsäuren für die Praxis nicht bedeutungsvoll erscheint. Die Beschaffung chemisch reiner Fettsäuren ist mit großen Schwierigkeiten verknüpft, denn die im Handel befindlichen Säuren sind, wie aus dem beigemerkten Schmelzpunkten und spezifischen Gewichten ersichtlich ist, nicht rein und die Reinigung ist zeitraubend.

Tabelle V.

	Säurezahl	Verseifungszahl	100° relative innere Reibung		
			s	t	ρ
Palmin	0,7	260	0,872	24,5	3,9
Butterfett	3,7	227	0,866	30	4,7
Margarine	5,4	196	0,865	33	5,2
Schweinefett	1,6	196	0,865	35,5	5,6
Kakaoöl	—	192	0,860	39,5	6,2
Kakaoöl Sesamöl 1 + 1	—	—	0,867	34,5	5,4

Die Gegenwart von freien Säuren und die Anwesenheit von Fettsäuren kleineren Moleküls bedingen auch die Verschiedenheiten in der Zähigkeit von Palmin (Kokusnußbutter), Butterfett, Margarine und Schweinefett. Schweinefett und Margarine sind zäher als Butterfett und Palmin. Noch größere Zähigkeit als Schweinefett hat Kakaoöl und läßt sich eine grobe Verfälschung von Kakaoöl mit dem hierzu häufig verwendeten Sesamöl herausfinden.

Da die untersuchten Oele bei 20° und 100° nicht genügend faßbare Unterschiede zeigten, wurden die zwei Olivenöle und das Arachisöl bei den zwischenliegenden Temperaturen untersucht.

Es wurde gefunden:

Tabelle VI.

Olivenöl, Blanche vierge				Arachisöl				Oliven, frei von Arachisöl			
Temperatur	t	s	ρ	Temperatur	t	s	ρ	Temperatur	t	s	ρ
6,8	674	0,9241	113,2	7,6	654	0,9223	109,6	—	—	—	—
11,8	529	0,9208	88.5	10,7	542	0,9204	90,7	10,4	569	0,9203	95,2
16,1	418	0,9180	69,7	14,6	449	0,9179	74,9	15	462	0,9172	77,0
20	348	0,9154	57,9	20	340	0,9145	56,5	20	361	0,9140	60,0
26,6	267	0,9111	44,2	24	292	0,9120	48,4	25	287	0,9110	47,5
29,4	239	0,9093	39,5	32,5	210	0,9065	34 6	34,3	198	0,9050	32,6
40	166	0,9024	27,2	40	145	0,9017	23,7	43,5	137	0,8992	22,4
100	34	0,8636	5,3	100	34,5	0,8636	5,4	100	33	0,8633	5,2

Werden diese Verhältnisse in Schaulinien dargestellt, so ergibt sich, daß bei keiner Temperatur die Reibungskoeffizienten wesentlich von einander abweichen. Es scheint ausgeschlossen, daß mit Hilfe der inneren Reibung eine Erkennung von Arachisöl im Olivenöl oder die Unterscheidung beider Oele durchgeführt werden kann. Die Fettsäuren der in beiden Oelen vorkommenden Glyzeride weichen in ihren Molekulargrößen nicht so von einander ab, daß die Abweichungen in den Gemischen erkennbar werden könnten. (Anlage VIII.)

Bedeutend günstigere Verhältnisse zeigen sich beim Butterfett und seinen hauptsächlichsten Verfälschungen, Kokosnußbutter und Margarine. Margarine besteht aus einem Gemisch hochmolekularer Glyzeride, dem nur als Geschmackskorrigenz eine geringfügige Menge Milch, also Butterbestandteile, zugesetzt worden ist. Margarine wird demnach den größten Reibungskoeffizienten der drei Speisefette haben. Butterfett ist ein Gemisch von Glyzeriden verschiedener auch niederer Fettsäuren und enthält auch freie Säure. Kokosnußbutter und das entsäuerte Palmin[1]), welches zur Untersuchung herangezogen wurde.

[1]) Ztschr. f. Untersuch. v. Nahrungs- u. Genußmitteln 1899, 624.

enthält die Glyzeride der Capron-, Capryl-, Caprin-, Myristin-, Laurinsäuren neben Palmitin. Fettsäuren von kleinerem Molekulargewicht sind demnach reichlich darin enthalten.

Tabelle VII.

Margarine				Butterfett				Palmin			
Temperatur	t	s	ρ	Temperatur	t	s	ρ	Temperatur	t	s	ρ
27,1	284	0,9119	47,1	25,3	263	0,9186	43,9	23,5	219	0,9207	36,6
—	—	—	—	29,8	223	0,9155	37,1	28,7	175	0,9175	29,2
—	—	—	—	32,9	186	0,9134	30,9	34	143	0,9142	23,8
40,1	172	0,9039	28,3	40,2	157	0,9084	25,9	39,5	115	0,9107	19,0
42	159	0,9025	26,1	—	—	—	—	—	—	—	—
100	33	0,8657	5,2	100	30	0,8664	4,7	100	24,5	0,8726	3,9

Der Einfluß dieser abweichenden Zusammensetzung ist auf die innere Reibung recht bedeutend und bringen die Schaulinien diese Abweichungen gut zur Anschauung. Die Schaulinien zeigen aber auch, daß die Reibungskoeffizienten mit steigender Temperatur bei den drei Speisefetten nicht gleichmäßig abnehmen. Bei 35° streben die Säuren am weitesten auseinander und ist diese Temperatur als die zur Untersuchung günstigste anzusprechen. (Anlage IX.) Jede Schaulinie ist von der anderen um 5 Einheiten entfernt, das ist für den benutzten Apparat eine Differenz von 25—30 Sekunden in der Ablesung. Vorausgesetzt, daß die gefundenen Koeffizienten der relativen inneren Reibung auch für eine größere Anzahl von Butter-, Margarine-, Palminproben zutreffend sind, würden sich diese Speisefette mit Hilfe der inneren Reibung wohl erkennen lassen, und nimmt man Abweichungen von 5 Sekunden als außerhalb der Versuchsfehler liegend an, so lassen sich auch Verfälschungen bis zu einem ungefähren Betrag von 20 % herausfinden. Mischungen von Margarine und Palmin dagegen werden sich nicht zu erkennen geben.

Ueber Hydrargyrum oxycyanatum.

Von Dr. E. Holdermann.

(Eingegangen den 1. XII. 03.)

Das Merkurioxycyanid wird in neuerer Zeit häufig an Stelle des Sublimats als Antiseptikum benutzt, angeblich weil es weniger ätzend wirkt und Metallinstrumente weniger angreift als dieses. Da dieses Präparat weder im Deutschen Arzneibuch, noch in dem Ergänzungsbuche Aufnahme gefunden hat und zudem nicht überall bei den Großdrogenhandlungen vorrätig zu haben ist, dürfte der Fall der Selbstdarstellung ex tempore da und dort an den Apotheker herantreten. So ist es auch mir ergangen, und ich bin bei dieser Darstellung nach den in unseren Vorschriftenbüchern enthaltenen Vorschriften auf Tatsachen gestoßen, die mit den betreffenden Buchangaben so sehr im Widerspruch stehen, daß ich eine Mitteilung meiner Beobachtungen an dieser Stelle behufs Richtigstellung und Ergänzung der über diesen Gegenstand vorhandenen Angaben für geboten erachte.

In der älteren Literatur findet man angeführt: Wenn man Merkuricyanidlösung mit gelbem Merkurioxyd kocht, so wird dieses rasch gelöst und man erhält nach den Angaben dieser Quellen je nach der Menge des Oxyds zwei verschiedene Körper, ein einbasisches Oxycyanid von der Formel $HgO\,Hg(CN)_2$, welches beim Erkalten in weißen vierseitigen Nadeln auskrystallisiert[1]), bezw. bei Anwendung größerer Mengen von Merkurioxyd das basischere Salz von der Formel $3\,HgO \cdot Hg(CN)_2$, welches ein in kaltem Wasser unlöslicher Niederschlag ist.

Auf Grund dieser Angaben ist offenbar die Vorschrift zur Darstellung des äquimolekularen Doppelsalzes $Hg(CN)_2$, HgO entstanden, wie sie u. a. in Hager's Handbuch der praktischen Pharmazie, Bd. 2, S. 46, zu finden ist und kurzerhand die Wanderung durch die ähnlichen Vorschriftensammlungen gemacht hat. Dieselbe lautet:

Man fällt durch einen Ueberschuß von Natronlauge aus 10 Teilen Quecksilberchlorid das Quecksilberoxyd und wäscht es bis zur Chlorfreiheit aus. Alsdann verteilt man es tunlichst ohne Verlust in 120 Teilen Wasser, bringt eine Auflösung von 9,5 Teilen Quecksilbercyanid $Hg(CN)_2$ in 100 Teilen Wasser hinzu, erhitzt im Wasserbade bis zur farblosen Lösung, filtriert durch einen Asbestbausch, dampft das Filtrat auf 100 Teile ab und läßt krystallisieren, oder man dunstet die Flüssigkeit bis zur Trockne ein.

[1]) Die betr. Literaturstellen sind angegeben in: Beilstein, Handbuch d. organ. Chemie 1893, I., 1416; Dammer, Handbuch d. anorgan. Chemie 1894, II. (2.), 926.

Bei der Darstellung des Präparates in meinem Laboratorium fand ich jedoch, daß selbst bei genauester Befolgung der in der betr. Vorschrift enthaltenen Angaben die aus dem angewendeten Merkurichlorid erhaltene Menge von Merkurioxyd von der angegebenen Menge des Cyanids weder in der vorgeschriebenen Konzentration noch in konzentrierterem oder verdünnterem Zustande aufgenommen wird. Stets ist noch ein sehr erheblicher Rückstand von gelbem Merkurioxyd ungelöst geblieben, so daß zunächst mit einer kleinen Probe versucht wurde, ob bei der Steigerung der Cyanidmenge wohl vollkommene Lösung eintreten würde.

Da sich dieses, wie zum voraus angenommen werden konnte, bestätigt hat, wurde, um die zur Lösung einer bestimmten Menge von Oxyd erforderliche Menge des Merkuricyanids genau festzustellen, folgender Versuch mit einer größeren Menge ausgeführt:

10 g Merkurichlorid wurden in 250 ccm heißem destilliertem Wasser gelöst und die Lösung in eine Mischung von 25 g 15%iger Natronlauge mit 50 ccm destilliertem Wasser unter gutem Umrühren noch warm eingegossen. Der entstandene schön lockere Niederschlag wurde mit heißem destilliertem Wasser durch Dekantieren bis zur Chlorfreiheit ausgewaschen, was infolge des raschen Absitzens desselben leicht zu bewerkstelligen ist. Alsdann wurde derselbe mit 120 ccm destilliertem Wasser aufgeschwemmt, die Flüssigkeit unter beständigem Umrühren auf dem Drahtnetz über einer kleinen Gasflamme bis zum Sieden erhitzt und sehr allmählich so lange fein gepulvertes Merkuricyanid in kleinen Prisen zugesetzt, bis nur noch ein minimaler Rückstand von Merkurioxyd übrig geblieben war, der auch bei länger fortgesetztem Erhitzen nicht mehr in Lösung gegangen ist. Es wurden hierzu genau 26,6 g Cyanid verbraucht. Das beim Filtrieren auf dem Filter verbliebene Merkurioxyd wog nach vollkommenem Auswaschen und Trocknen 0,5 g, das Filtrat, welches bald zu krystallisieren begann, wurde auf dem Wasserbade bis nahe zur Trockne verdunstet und darauf noch bei etwa 40° vollends ausgetrocknet. Der Salzrückstand betrug 34,1 g und bestand, unter dem Mikroskop betrachtet, aus vollkommen einheitlichen Krystallen, dem Anscheine nach monoklinen Prismen. Dieselben lösen sich reichlich in heißem, schwieriger in kaltem Wasser und geben damit eine Lösung von schwach alkalischer Reaktion, wie es dem basischen Charakter des Salzes entspricht.

Versucht man es, aus den zur chemischen Einwirkung gelangten Gewichtsmengen die chemische Formel für das Oxycyanid aufzustellen, so gelangt man zu folgender Rechnung:

		Mol.-Gew.		Mol.-Quot.		Mol.-Verh.	abgerundet
Cyanid	= 26,6 g :	252	=	1,055 : 0,347	=	3,04	= 3,
Oxyd	= 7,5 g :	216	=	0,347 : 0,347	=	1,00	= 1,

woraus sich als Formel für das Oxycyanid $HgO \cdot 3\,Hg(CN)_2$ ergibt.

Die Uebereinstimmung dieser auf synthetischem Wege ermittelten Zahlen mit den aus der Formel berechneten ist eine so große, daß sie die Richtigkeit obiger Formel für das Merkurioxycyanid über jeden Zweifel erhebt.

Da es mir unter keinen Versuchsbedingungen gelungen ist, einer gegebenen Menge von Merkuricyanid mehr Merkurioxyd auf nassem Wege einzuverleiben, als der von mir gefundenen Formel entspricht, sehe ich mich genötigt, die Existenz der in der Literatur angegebenen Oxycyanide von den Formeln $HgO \cdot Hg(CN)_2$ sowie gar $3\,HgO \cdot Hg(CN)_2$ anzuzweifeln und dem Merkurioxycyanid die Formel $HgO \cdot 3\,Hg(CN)_2$ zuzuschreiben.

Obschon die auf dem beschriebenen Wege der Synthese des Oxycyanids erhaltenen Werte einen unzweideutigen Beweis für dessen Zusammensetzung und die daraufhin aufgestellte chemische Formel ergeben haben, wurde doch noch zur Bestätigung die quantitative Analyse des Präparates ausgeführt, die zu folgenden Resultaten führte:

1. Bestimmung des Quecksilbers.

Dieselbe wurde auf die übliche Art durch Einleiten von Schwefel wasserstoff in die angesäuerte wässerige Lösung ausgeführt und das Merkurisulfid als solches gewogen.

Aus 0,4124 Substanz wurden 0,3946 g Sulfid erhalten, woraus sich der Gehalt an metallischem Quecksilber zu 82,47% berechnet.

2. Bestimmung des Cyans.

Die Bestimmung des Cyans im Oxycyanid ist wie auch die im normalen Cyanid wegen der äußerst schwachen Ionisation dieser Salze in wässeriger Lösung mit besonderen Schwierigkeiten verbunden. Diese Abwesenheit von Ionen gibt sich dadurch kund, daß sowohl das Metall durch kochendes Alkali nicht fällbar ist, andererseits die Cyanwasserstoffsäure durch Kochen mit Schwefelsäure nur unvollständig abgespalten wird, beziehungsweise im Entstehungsmomente eine mehr oder weniger vollständige Zersetzung in Ameisensäure und Ammoniak erfährt.

Bei der versuchsweisen Destillation des Oxycyanids mit verdünnter Schwefelsäure wurde im Destillat daher auch keine Spur von Cyanwasserstoff, dagegen eine geringe Menge von Ameisensäure gefunden. Im Destillationsrückstand war das neben der Ameisensäure durch Verseifung der Blausäure entstandene Ammoniak, an Schwefelsäure gebunden, zurückgeblieben. Ein großer Teil des Cyanwasserstoffs war dabei noch unzersetzt und ließ sich durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure durch den Geruch nachweisen. Hierbei wurde auch das Quecksilber als Merkurochlorid gefällt, was zu der

Annahme nötigt, daß das Merkurisalz durch die reduzierende Wirkung der Ameisensäure in Merkurosalz umgewandelt war. Aus diesem Grunde läßt sich die Destillation mit verdünnter Schwefelsäure im vorliegenden Falle zur quantitativen Bestimmung des Cyangehaltes nicht anwenden.

Zu einem ungleich besseren Erfolge hat nun folgender Weg geführt: 1,1083 g Merkurioxycyanid wurden in einen etwa 400 ccm fassenden Glaskolben gebracht, 100 ccm Wasser und 5 g gepulvertes metallisches Magnesium zugesetzt und der Kolben so rasch als möglich mit einem gut kühl gehaltenen Schlangenkühler verbunden, dessen Ausflußende in eine in einem Becherglase vorgelegte Mischung von 5 ccm Kalilauge und 50 ccm Wasser eintauchte. Die Reaktion beginnt sofort unter starker Wärmeentwickelung, indem das Quecksilber durch Magnesium ersetzt und gleichzeitig Blausäure frei wird. Man treibt diese in die Vorlage, indem man vorsichtig erhitzt, bis etwa die Hälfte des Kolbeninhaltes überdestilliert ist und läßt nun, um die Zersetzung sicher vollkommen zu gestalten, aus einem bei der Zusammenstellung des Apparates zu diesem Zweck vorgesehenen Tropftrichter vorsichtig ca. 10—20 ccm verdünnte Schwefelsäure tropfenweise zutreten. Durch das sich hierbei entwickelnde Wasserstoffgas werden gleichzeitig die letzten Reste des Cyanwasserstoffs aus dem Apparate verdrängt und der vorgelegten Natronlauge zugeführt.

Nach Beendigung der Destillation, welche etwa ½ Stunde in Anspruch nimmt, wurde der in die Vorlage destillierte Cyanwasserstoff nach der Liebigschen Methode mit $^n/_{10}$ Silbernitratlösung titriert, wobei bis zum Eintreten der bleibenden Trübung 34,1 ccm verbraucht wurden.

Da hierbei der Kubikzentimeter $^n/_{10}$ Silberlösung 0,0052 g Cyan entspricht, so beträgt der gefundene Wert 16,01% Cyan.

Auf Grund dieser Analysenresultate läßt sich die aus der synthetischen Berechnung gefundene Zusammensetzung des Merkurioxycyanids nicht mehr anzweifeln.

Es berechnen sich nämlich für das von mir angegebene Oxycyanid von der Formel $HgO \cdot 3\,Hg(CN)_2$ die Werte für:

	Hg	CN
	82,30%	16,03%
gefunden wurden	82,47 „	16,01 „.

Zum Vergleich mögen hier noch die entsprechenden Werte für andere theoretisch denkbare und in der Literatur angegebene Oxycyanide angeführt werden:

	Hg	CN
$HgO \cdot Hg(CN)_2$	85,47	11,09
$HgO \cdot 2\,Hg(CN)_2$	83,33	14,43
$3\,HgO \cdot Hg(CN)_2$	88,78	5,77.

In diesem Sinne wären also die Vorschriften zur Darstellung des Merkurioxycyanids abzuändern und, wie ich soeben nach dem Niederschreiben meiner Resultate beim Vergleichen der Angaben von Dorvault's L'officine von Frédéric Wurtz, 1893, pag. 407 bemerke,

haben die französischen Autoren bereits ein anderes Verhältnis der beiden Komponenten angegeben, wonach auf 100 Teile Cyanid nur 22 Teile Oxyd genommen werden sollen. Da 100 Teile Cyanid stöchiometrisch 28,57 g Oxyd erfordern und tatsächlich auf nassem Wege chemisch zu binden im stande sind, ist es ersichtlich, daß auch diese Vorschrift, allerdings gerade im umgekehrten Sinne, auf irrtümlichen Voraussetzungen beruht, immerhin aber der Wahrheit näher kommt, nur sollte unbedingt ein kleiner Ueberschuß von Merkurioxyd genommen werden, da ein solcher nichts schadet, durch Filtration leicht entfernt werden kann und die Bildung der basischsten Verbindung verbürgt.

Rechnet man die von mir aufgestellte Formel des Merkurioxycyanids auf Prozente um, so findet man, daß 100 Teile des Salzes 77,77% Cyanid nur 22,23% Oxyd enthalten, und berücksichtigt man die Tatsache, daß zur Fällung von 80 Teilen Oxyd zufällig genau 100 Teile Merkurichlorid erforderlich sind, so gelangt man für die Darstellung von 100 g richtigem Merkurioxycyanid zu folgender Vorschrift:

Man löst 28,0 g (genau 27,8) Merkurichlorid (entsprechend 22,23 g Merkurioxyd) in etwa 600 ccm heißem destilliertem Wasser, gießt diese Lösung in einem dünnen Strahl in eine warme Mischung von 70 g 15%iger Natronlauge und 200 ccm destilliertem Wasser und wäscht den entstandenen gelbroten Niederschlag durch Dekantation so rasch als möglich bis zur gänzlichen Chlorfreiheit des Waschwassers aus. Alsdann rührt man denselben mit etwa 300—400 ccm destilliertem Wasser an, erwärmt auf dem Wasserbade oder auf Drahtnetz über der freien Gasflamme und fügt eine Lösung von 77,8 g Merkuricyanid in der nötigen Menge — etwa 250 g — heißem Wasser hinzu und erwärmt bis zur Lösung, oder bis nur noch eine kaum sichtbare Spur von Merkurioxyd übrig geblieben ist. Die Lösung läßt man absitzen, filtriert dieselbe und verdunstet auf dem Wasserbade bis zur reichlichen Krystallausscheidung, worauf man im Trockenschrank oder nötigenfalls über Schwefelsäure vollends austrocknet.

Es ist leider kein vereinzelt dastehender Fall, daß die in den Vorschriftenbüchern für die Darstellung chemischer Präparate angegebenen Gewichtsverhältnisse ihre Entstehung der theoretischen Ausrechnung auf Grund einer, wenn auch irrtümlich, angenommenen Zusammensetzung verdanken, im vorliegenden Falle war man von der Vorstellung der äquimolekularen Zusammensetzung des Merkurioxycyanids ausgegangen und diese ist falsch.

Karlsruhe, Dezember 1903.

Chem. Laboratorium der Hilda-Apotheke.

Ueber einige Verbindungen des Kupfercyanürcyanids mit Pyridin, Methylamin, Dimethylamin und Trimethylamin.

Von F. M. Litterscheid.

(Eingegangen den 10. XII. 1903.)

In früher bereits mitgeteilten Untersuchungen[1]) war anknüpfend an die von E. Schmidt und E. Malmberg[2]) studierten Verbindungen des Kupfercyanürcyanids mit Ammoniak gezeigt worden, daß analoge Verbindungen des Kupferrhodanürrhodanids weder mit Ammoniak noch mit Pyridin oder Chinolin, bezw. Isochinolin zu bestehen scheinen. Im folgenden werden die Resultate einer Untersuchung mitgeteilt, die sich auf den Nachweis erstreckt, ob Kupfercyanürcyanid in gleicher Weise wie mit Ammoniak auch mit Pyridin, ferner mit den einfachsten Vertretern der primären, sekundären und tertiären aliphatischen Aminbasen eine in der Zusammensetzung korrespondierende Reihe von Salzstufen zu liefern im stande ist.

Die nahen Beziehungen, die zwischen Ammoniak einerseits, Pyridin und den genannten Aminbasen andererseits obwalten, gelangen in der Tat auch hier wieder in der gemeinsamen Eigenschaft, mit Kupfercyanürcyanid eine größere Zahl Verbindungen mit verschiedenem Gehalt an jenen Basen, und ausgezeichnet durch mannigfaltige Färbungen bilden zu können, zum Ausdruck. In allen diesen Salzen läßt sich die Bindung der Einzelmolekülkomplexe zum Teil zwanglos durch die Annahme des Ueberganges von dreiwertigem Basenstickstoff in fünfwertigen erklären, zum Teil aber auch ferner durch die Annahme, daß diese Basen teilweise in den basenreichsten Verbindungen in Art des Krystallwassers gebunden sind. Hierfür spricht wohl in besonders auffallender Weise das Verhalten der von mir früher beschriebenen ammoniakreichsten Verbindung des Kupferrhodanids,

$$Cu\begin{matrix}NH_3—CNS\\NH_3—CNS\end{matrix} + 2\,NH_3$$

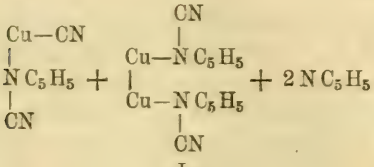
die überhaupt nur in einer Ammoniaksphäre unzersetzt aufgehoben werden kann, während die prächtig ausgebildeten Krystalle beim Liegen an der Luft unter Ammoniakverlust sofort zu zerfallen beginnen. Vergleicht man die bisher studierten Verbindungen unter diesem

[1]) Arch. d. Pharm. 239, S. 336 u. ff; 240, S. 74 u. ff; S. 386.

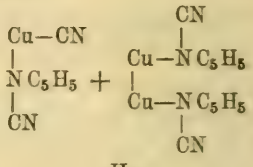
[2]) Ibid. 236, S. 24 .

Gesichtspunkt, so drängt sich die Vermutung auf, daß wohl die besonderen Eigenschaften der verschiedenen, in das Molekül der Kupferverbindungen aufgenommenen Basen selbst es sind, die zur weiteren Anlagerung von mehr oder weniger Krystallbase Veranlassung geben.

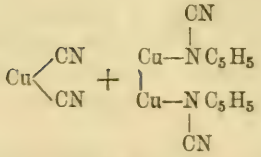
Die Zusammensetzung der unten beschriebenen Salze läßt sich dementsprechend unter Berücksichtigung der jeweiligen Basenabgabe beim Liegen an der Luft oder beim Trocknen in der Wärme in folgender Weise interpretieren:



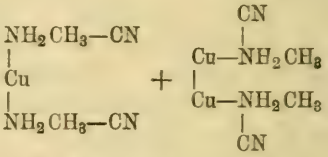
I.



II.



III.



IV.

Die Formel IV gilt in sinngemäßer Abänderung auch für die grünen Verbindungen des Kupfercyanürcyanids mit Dimethylamin und Trimethylamin.

Kupfercyanürcyanid und Pyridin[1]).

Versetzt man Kupfersulfatlösung (1 : 10) mit soviel Pyridin, daß der zunächst vorübergehend entstehende Niederschlag wieder völlig in Lösung geht, so entsteht in der nunmehr tiefblau gefärbten Flüssigkeit auf vorsichtigen Zusatz von Cyankaliumlösung (1 : 10) ein rostbrauner Niederschlag. Vermehrt man den Cyankaliumzusatz, so löst sich dieser Niederschlag allmählich auf und es resultiert eine farblose Flüssigkeit.

Der rostbraune Niederschlag erwies sich bei der Prüfung pyridinhaltig. Zur Analyse wurde er auf einem Filter gesammelt, mit pyridinhaltigem Wasser ausgewaschen und auf dem Tonteller getrocknet. Die Verbindung wurde nach dem Trocknen sofort analysiert, und zwar der Kupfergehalt als Metall durch direktes Glühen im Wasserstoffstrome ermittelt, die Cyanbestimmung in der Art ausgeführt, daß der durch Destillation mit verdünnter Salzsäure ausgetriebene

[1]) Eine Verbindung des Kupfercyanür mit Pyridin (4 Mol.) ist von Varet (Compt. rend. 112, 391) dargestellt worden. Sie bildet gelbe Blättchen.

Cyanwasserstoff in verdünnter Natronlauge aufgefangen und mit $^1/_{10}$ N.-$AgNO_3$-Lösung (nach Liebig) titriert wurde. Den Pyridingehalt stellte ich in der Weise fest, daß ich die von der Cyanwasserstoffbestimmung restierende Flüssigkeit nach Zusatz eines hinreichenden Ueberschusses von Natronlauge unter Vorlegung von genügend $^1/_{10}$ N.-Salzsäure nochmals der Destillation unterwarf, und den Ueberschuß der letzteren durch Rücktitration mit $^1/_{10}$ N.-Kalilauge, Dimethylamidoazobenzol als Indikator, zurücktitrierte.

1. 0,3572 g lieferten 0,1004 g Cu = 28,17 %.
2. 0,4524 „ „ 0,1278 „ „ = 28,24 „
3. 0,2788 „ „ 0,0780 „ „ = 27,97 „
4. 0,3358 g verbrauchten (nach Liebig, siehe oben) 9,65 ccm $^1/_{10}$ N.-$AgNO_3$-Lösung = 14,94 % CN.
5. Die unter 4. angegebene Menge verbrauchte (siehe oben) 24,2 ccm $^1/_{10}$ N.-HCl = 0,1911 g C_5H_5N = 56,91 %.

Berechnet für $Cu_3(CN)_4 + 5\,C_5H_5N$:	Gefunden:
Cu = 27,66	28,17; 28,24; 27,97
CN = 15,07	14,94
C_5H_5N = 57,26	56,91.

Die analytischen Daten weisen auf ein 5 Mol. Pyridin enthaltendes Kupfercyanürcyanid hin. Versuche, die rostbraune Verbindung aus kochendem pyridinhaltigem Wasser (1:4) umzukrystallisieren, schlugen fehl; es trat hierbei völlige Zersetzung unter Abscheidung eines schwarzbraunen, unlöslichen Körpers ein.

Die rostbraune Verbindung gibt bei längerem Liegen an der Luft zunächst 2 Mol. Pyridin ab und wird hierbei hellgrün, schließlich unter weiterem Pyridinverlust völlig weiß. Aber auch beim Schütteln und gelinden Erwärmen der braunen Verbindung mit viel Wasser nimmt sie unter Pyridinverlust Grünfärbung an. Das in der letzt beschriebenen Weise dargestellte grüne Pulver wurde auf dem Tonteller getrocknet und analysiert.

1. 0,1848 g lieferten 0,0664 g Cu = 35,93 %.
2. 0,2964 g verbrauchten (nach Liebig, siehe oben) 11,4 ccm $^1/_{10}$ N.-$AgNO_3$-Lösung = 20,00 %.
3. 0,2964 g (Rest der Cyanbestimmung) verbrauchten 16,5 ccm $^1/_{10}$ N.-HCl = 0,1303 g C_5H_5N = 43,96 %.

Berechnet für $Cu_3(CN)_4 + 3\,C_5H_5N$:	Gefunden:
Cu = 35,87	35,93
CN = 19,55	20,00
C_5H_5N = 44,57	43,96.

Diese Verbindung stellt sich in Bezug auf Konstitution und Farbe dem von Zwenger-Denner, Schmidt-Malmberg (l. c.) u. a.

untersuchten Kupfercyanürcyanidammoniak — $Cu_3(CN)_4 + 3NH_3$ — an die Seite. Beim Erwärmen mit pyridinhaltigem Wasser (1:4) bildet sich aus der grünen unter Pyridinaufnahme die rostbraune Verbindung zurück.

Wird die rostbraune Verbindung 24—30 Stunden bei 100° getrocknet, so verbleibt ein schmutzig gelblich-bräunliches Pulver, das noch 2 Mol. Pyridin enthält.

0,2788 g verloren bei 100° getrocknet 0,0953 g = 34,18 %.

Berechnet für $Cu_3(CN)_4 + 5C_5H_5N$:	Gefunden:
$3C_5H_5N = 34,35$	34,18.

0,1835 g (= 0,2788 — 0,0953) lieferten 0,0780 g Cu = 42,50 %.

Berechnet für $Cu_3(CN)_4 + 2C_5H_5N$:	Gefunden:
Cu = 42,13	42,50.

Läßt man die rostbraune Verbindung mehrere Tage an der freien Luft liegen, oder erhitzt man sie längere Zeit auf 105—110°, so hinterbleibt schließlich reines Kupfercyanür. Ebenso verhält sich natürlich auch das grüngefärbte Produkt.

0,2076 g des weißen Pulvers lieferten 0,1468 g Cu = 70,71 %.

Berechnet für $Cu_2(CN)_2$:	Gefunden:
Cu = 70,98	70,71.

Kupfercyanürcyanid und Methylamin.

Es scheint nur eine krystallinische Verbindung des Kupfercyanürcyanids mit Methylamin herstellbar zu sein. Am reinsten und leichtesten ist sie erhältlich, wenn man Kupfersulfatlösung (1 : 10) mit soviel Cyankaliumlösung (1 : 10) versetzt, daß der zunächst entstandene grüne, dann vorübergehend blaue Niederschlag gerade eben in Lösung gegangen ist, und nunmehr zu der blaugrünen Flüssigkeit Methylaminlösung zufügt, bis sie stark darnach riecht. Je nach den Mengenverhältnissen entsteht sofort ein grünlicher, nicht krystallisierter Niederschlag, oder aber die Flüssigkeit bleibt klar. Die klare, event. filtrierte Flüssigkeit liefert bei längerem Stehen glänzende aus rhombischen Tafeln bestehende Krystalle von saftgrüner Farbe, oder ähnliche mit abgestumpften Ecken. Zu beachten ist, daß sich bei zu langem Stehen der Lösung an der Luft den Krystallen stets amorphe grüne oder bläuliche Abscheidungen beimischen. Kleinere Mengen der letzteren sind beim öfteren Umlegen der feuchten Krystalle auf einem Tonteller unschwer zu entfernen.

1. 0,2298 g lieferten 0,1042 g Cu = 45,34 %.
2. 0,1736 „ „ 0,078 „ „ = 44,93 „
2. 0,3100 g verbrauchten nach Liebig 14,8 ccm $^1/_{10}$ N.-$AgNO_3$-Lösung = 24,61 % CN.

3. 0,5042 g mit NaOH der Destillation unterworfen verbrauchten unter Vorlage von $^1/_{10}$ N.-HCl 47,7 ccm derselben = 29,31 % NH_2CH_3.

Berechnet für $Cu_3(CN)_4 + 4\,NH_2CH_3$:	Gefunden:
Cu = 45,51	45,34; 44,93
CN = 24,83	24,61
NH_2CH_3 = 29,65	29,31.

Bei 100° getrocknet verliert diese grüne Verbindung während sie eine dunkelmoosgrüne Färbung annimmt anscheinend zwei Mol. NH_2CH_3. (es konnten genau stimmende Daten nicht erhalten werden). Schließlich hinterbleibt nach achttägigem Erhitzen auf 105—110° reines Kupfercyanür.

Auch eine dunkelblaue amorphe mehr als 4 Mol. Methylamin enthaltende Verbindung wurde verschiedentlich erhalten, indessen gelang es nicht Salze von konstanter Zusammensetzung zu isolieren.

Kupfercyanürcyanid und Dimethylamin.

Es wurde ebenso verfahren, wie bei der Darstellung der methylaminhaltigen Verbindung beschrieben ist. Ein deutlich krystallinisches Salz konnte jedoch nicht isoliert werden. Indessen geht aus den analytischen Werten, die bei der Untersuchung der entstandenen hellgrünen Verbindung gefunden wurden, hervor, daß die letztere 4 Mol. Dimethylamin enthält und sich somit der krystallisierten Methylaminverbindung in der Zusammensetzung an die Seite stellt.

1. 0,2832 g lieferten 0,1144 g Cu = 40,39 %.

2. 0,2680 g verbrauchten nach Liebig 11,4 ccm $^1/_{10}$ N.-$AgNO_3$-Lösung = 22,11 % CN.

3. 0,2680 g (mit KOH versetzt und abdestilliert, Vorlage $^1/_{10}$ N.-HCl) verbrauchten 22,4 ccm $^1/_{10}$ N.-HCl = 37,61 % $NH(CH_3)_2$.

Berechnet für $Cu_3(CN)_4 + 4\,NH(CH_3)_2$:	Gefunden:
Cu = 40,18	40,39
CN = 21,90	22,11
$NH(CH_3)_2$ = 37,91	37,61

Ebenso wie vom Methylamin, ist auch vom Dimethylamin eine tief blau gefärbte Kupfercyanürcyanidverbindung darstellbar, deren Zusammensetzung sich nicht mit Sicherheit ermitteln ließ, da die Analysendaten, die bei der Untersuchung der auf verschiedene Weise erzielten Niederschläge festgestellt wurden, in großen Grenzen schwankten. Immerhin enthält die blau gefärbte Verbindung mehr Dimethylamin als die grüne.

Kupfercyanürcyanid und Trimethylamin.

Es wurde ebenso verfahren, wie bei der Darstellung der Methylaminverbindung erörtert ist. Trimethylamin lieferte wie das Dimethylamin keine krystallisierte Verbindung, sondern nur ein amorphes, blasses grünlichblaues Salz.

1. 0,5312 g lieferten 0,1912 g Cu = 35,99 % Cu.

2. 0,3880 g verbrauchten nach Liebig 14,4 ccm $^1/_{10}$ N.-$AgNO_3$-Lösung = 19,29 % CN.

3. 0,3880 g (mit KOH destilliert, Vorlage $^1/_{10}$ N.-HCl) verbrauchten 29,1 ccm $^1/_{10}$ N.-HCl = 44,28 % $N(CH_3)_3$.

Berechnet für $Cu_3(CN)_4 + 4\,N(CH_3)_3$:	Gefunden:
Cu = 35,94	35,99
CN = 19,59	19,29
$N(CH_3)_3$ = 44,46	44,28

Die gelegentlich isolierten, mehr Trimethylamin enthaltenden, teils heller, teils dunkler blau gefärbten amorphen Niederschläge besaßen keine konstante Zusammensetzung.

Mitteilung aus dem pharmazeutisch-chemischen Laboratorium von Dr. W. Schwabe-Leipzig.

Der Coffeïngehalt des als Getränk benutzten Kaffeeaufgusses.

Von J. Katz.

(Eingegangen den 16. XII. 1903.)

Bei der allgemeinen, ja man kann wohl sagen uneingeschränkten Verbreitung, den der Genuß des Kaffees als Getränk in allen Volksschichten, namentlich in Deutschland, gefunden hat, ist es in Anbetracht der ihm von ärztlicher Seite zugeschriebenen Schädlichkeit, welche neben anderen Stoffen vor allem auf das in ihm enthaltene Coffeïn zurückgeführt wird, von großem hygienischen Interesse, die Menge des Coffeïns kennen zu lernen, welche bei der Bereitung des Kaffeegetränkes in dieses übergeht und dann nach dem Genuß seine Wirkung im menschlichen Körper entfalten kann. Es sind deshalb schon häufig Coffeïnbestimmungen im gebrannten und gekochten Kaffee ausgeführt, man kann aber allen den bislang veröffentlichten Bestimmungen nur einen bedingten Wert beimessen, da die Methoden, welche bei diesen Untersuchungen zur Anwendung gelangten, nicht einwandsfrei sind.

Einesteils entgingen kleine Mengen Coffeïn der Bestimmung, anderenteils und zwar der häufigere Fall, wurde ein oft sehr unreines Coffeïn gewogen. Dieser letztere Fehler kommt beim gebrannten Kaffee wie auch bei dem daraus hergestellten Getränk in erster Linie in Betracht, da beim Rösten des Kaffees große Mengen karamelisierter Stoffe gebildet werden, die wegen ihres dem Coffeïn in Bezug auf die Löslichkeit sehr ähnlichen Verhaltens nur sehr schwer von diesem Stoff entfernt werden können.

Da es mir nun gelungen ist, eine Methode der Coffeïnbestimmung zu finden, welche die oben gerügten Fehler völlig vermeidet, so unternahm ich es gern, die diese Frage betreffenden Untersuchungen für die vom Kaiserlichen Gesundheitsamt herauszugebende Denkschrift über Kaffee auszuführen. Ueber meine Methode der Coffeïnbestimmung habe ich ausführlicher auf der Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in Karlsbad[1]) sowie in den Berichten der deutschen pharmazeutischen Gesellschaft[2]) berichtet. In der mittlerweile erschienenen Denkschrift des Kaiserlichen Gesundheitsamtes sind die Mittelwerte meiner Bestimmungen bereits aufgenommen, und ich werde im folgenden kurz über meine Untersuchungen und die hierbei erhaltenen Analysenresultate berichten, aus denen obige Mittelwerte gewonnen sind, und welche also als Unterlage für die in der erwähnten Denkschrift[3]) gezogenen Schlüsse gedient haben.

Der zu den Versuchen verwandte Kaffee wurde in geröstetem und gemahlenem Zustande von der Firma Pötsch in Leipzig zum Preise von 1,60 M für das Pfund bezogen. Er entsprach einem durch Sieb 4 des Deutschen Arzneibuches geschlagenen Pulver und war frei von staubförmigen Bestandteilen.

Die Bestimmung des Coffeïns im gebrannten und gemahlenen Kaffee geschah auf folgende Weise:

10,0 des Pulvers werden mit 200,0 Chloroform und 10,0 Ammoniak eine halbe Stunde lang in der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach dem Absetzen werden durch ein Sander'sches Zigarettenfilter 150,0 Chloroformlösung abfiltriert und das Chloroform abdestilliert. Der Rückstand wird mit 10 ccm Salzsäure von 0,5% und einigen Kubikzentimetern Aether übergossen, der Aether nach Zusatz von ca. 0,5 festem Paraffin im Wasserbade weggekocht und die Flüssigkeit bis zum völligen Schmelzen des Paraffins erwärmt. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit durch ein genäßtes Filter filtriert, der Rückstand noch

[1]) Verh. d. Ges. d. Naturf. u. Aerzte, 74. Vers., II. Teil, S. 664.

[2]) Ber. d. d. pharm. Ges., XII, 1902, Heft 7, S. 250—257.

[3]) Der Kaffee. Gemeinfaßliche Darstellung der Gewinnung etc. Berlin. Jul. Springer. 1903.

zweimal mit je 10 ccm Salzsäure von 0,5% erwärmt und die Flüssigkeit nach jedesmaligem Erkalten zu dem ersten Filtrat filtriert. Die vereinigten Flüssigkeiten werden alsdann im Katz'schen Perforator zwei Stunden lang mit Chloroform extrahiert, darauf das Chloroform verdampft und der Rückstand als Roh-Coffeïn gewogen.

Das Roh-Coffeïn wird auf dem Wasserbade in 10 ccm Wasser gelöst (unter Zugabe von einigen Tropfen Aether, die man wieder wegkochen läßt), die heiße Flüssigkeit mit 3 ccm einer Aufschüttelung von Bleihydroxyd in Wasser (1 : 20) versetzt und weitere 10 Minuten erwärmt. Darauf wird die trübe Mischung in der Wärme mit ca. 0,2 gebrannter Magnesia versetzt, zum Erkalten hingesetzt, filtriert und mit Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wird von neuem im Katz'schen Perforator zwei Stunden lang mit Chloroform extrahiert, das Chloroform abdestilliert und das Coffeïn, das nur noch sehr schwach gefärbt ist, als Rein-Coffeïn gewogen.

Von der angewandten Kaffeeprobe wurden drei Coffeïnbestimmungen ausgeführt, die folgende Werte ergaben:

	Roh-Coffeïn	Rein-Coffeïn
I.	1,35%	1,24%
II.	1,35%	1,27%
III.	1,31%	1,26%.

Aus diesem Kaffee wurden auf drei verschiedene Art und Weisen je fünf Proben Kaffee gekocht und zwar 1. zwei Proben mit destilliertem Wasser, 2. zwei Proben mit Leipziger Wasserleitungswasser, 3. eine Probe mit Leipziger Wasserleitungswasser, dem auf 1 *l* Wasser 1 g Natriumbikarbonat zugesetzt war, eine Praxis, die in vielen feinen Kaffeehäusern geübt wird.

Zu allen diesen Proben wurden 15 g (ein Lot) Kaffee auf 300 g Wasser (zwei kleine Tassen) genommen und in jedem Falle die Menge des erhaltenen Getränkes dem Gewicht nach festgestellt.

Die Bestimmung des Coffeïns geschah in dem sorgfältig gesammelten und eventuell zusammen mit dem Papierfilter getrockneten Rückstand, dem sogenannten Kaffeesatz, in genau derselben Weise wie oben für das Kaffeepulver angegeben ist.

In den Kaffeeaufgüssen wurde das Coffeïn in analoger Weise folgendermaßen bestimmt:

Der klare Kaffeeaufguß resp. ein gewogener Teil desselben wird auf dem Wasserbade eingedampft bis auf wenige Kubikzentimeter, der Rückstand nach Zusatz von 2 ccm Ammoniak mit Wasser in den Katz'schen Perforator gespült und zwei Stunden lang mit Chloroform extrahiert. Das Chloroform wird abdestilliert und der Rückstand als Roh-Coffeïn gewogen.

Das Roh-Coffeïn wird in 10 ccm Wasser gelöst, auf dem Wasserbade mit 3 ccm einer Aufschüttelung von Bleihydroxyd in Wasser (1 : 20) versetzt und 10 Minuten lang erwärmt. Dann werden ca. 0,2 gebrannte Magnesia zugesetzt, die Flüssigkeit nach dem Erkalten filtriert und mit Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wird in den Katz'schen Perforator gebracht, zwei Stunden lang mit Chloroform extrahiert, das Chloroform abdestilliert und der Rückstand als Rein-Coffeïn gewogen.

Wie ich schon auf der Karlsbader Naturforscher-Versammlung hervorhob, gelingt es nicht, aus den alkoholischen Tinkturen das Coffeïn in derselben Reinheit wie direkt aus den Drogen zu isolieren. Dasselbe ist nun auch bei den mit kochendem Wasser bereiteten Kaffeeauszügen der Fall. Das hieraus hergestellte Coffeïn ist stets einen bedeutenden Stich dunkler gefärbt als das aus den Kaffeebohnen direkt gewonnene. Das heiße Wasser löst jedenfalls gerade so wie der Alkohol einige Farbstoffe auf, welche, solange sie noch nicht gelöst waren, vom Chloroform auch nicht gelöst werden, sobald sie jedoch einmal in Lösung überführt sind, auch in die Chloroformlösung übergehen. Hierdurch erklärt sich auch wohl der hohe Coffeïngehalt, welcher nach den untenstehenden Tabellen in einigen Kaffeeauszügen gefunden wurde, und der einem höheren Coffeïngehalt in den Kaffeebohnen entsprechen würde, als in den letzteren wirklich festgestellt war.

Um ein Bild auch von der sonstigen Beschaffenheit der Kaffeeauszüge zu erlangen, wurde von sämtlichen Proben das spezifische Gewicht festgestellt und das Extrakt durch Eindampfen von 20 ccm Kaffeeauszug auf dem Wasserbade und halbstündiges Trocknen des Rückstandes bei 105° im Glyzerintrockenschrank bestimmt.

Kaffee mit Hilfe des Kaffeetrichters von Gebr. Arndt in Quedlinburg (kleinste Nummer) hergestellt.

15,0 gerösteter und gemahlener Kaffee werden im Arndt'schen Trichter lege artis mit 300,0 kochendem Wasser übergossen und das Filtrat in einem tarierten Becherglase aufgefangen.

Probe No.	Filtrat Gramm	Spez. Gew. bei 17,5°	Extrakt Gramm	Extrakt Prozent	Roh-Coffeïn Gramm		Rein-Coffeïn Prozent		Rein-Coffeïn Gramm		Gesamt-Rein-Coffeïn Gramm
					im Filtrat	im Rückstand	im Filtrat	im Extrakt	im Filtrat	im Rückstand	
1. dest. Wasser	269	1,005	3,69	1.37	0,256	0,0184	0,0744	5,43	0,200	0,0123	0,2123
2. „ „	270	1,005	3,73	1,38	0,242	0,0112	0,0770	5,56	0,208	0,0053	0,2133
3. Leitgs.- „	271,5	1,005	3,72	1,37	0,250	0,0091	0,0760	5,55	0,206	0,0064	0,2124
4. „ „	270	1,005	3,78	1,40	0,257	0,0104	0,0778	5,56	0,210	0,0053	0,2153
5. 0,1 % $NaHCO_3$	272	1,006	4,05	1,49	0,278	0,0128	0,0782	5,25	0,213	0,0069	0,2199

Es wurden also im Mittel 270,5 Filtrat mit 0,207 Coffeïn erhalten. Wiedergefunden wurden im Filtrat + Rückstand im Mittel 0,2146 Coffeïn, die einem Coffeïngehalt der Kaffeebohnen von 1,43 % entsprechen würden. Da nach den hier gefundenen Gesamt-Rein-Coffeïn die angewandten 15,0 Kaffee 0,2146 Coffeïn enthalten müßten, so entspricht der Coffeïngehalt der Filtrate einer Ausnutzung von 96,5 % im Mittel.

Kaffee nach Vorschrift des Deutschen Arzneibuches infundiert (Brüh-Kaffee).

15,0 gerösteter und gemahlener Kaffee werden in einem tarierten Becherglase mit 300,0 kochendem Wasser übergossen, 5 Minuten lang im kochenden Wasserbade bedeckt hingestellt und nach dem Erkalten filtriert. Die Filtration wurde bei Probe No. 1 durch ein gewöhnliches Filter, bei den Proben No. 2—5 mit Hilfe des Katz'schen Saugtrichters[1]) bewirkt.

Probe No.	Filtrat Gramm	Spez. Gew. bei 17,5°	Extrakt Gramm	Extrakt Prozent	Roh-Coffeïn Gramm im Filtrat	Roh-Coffeïn Gramm im Rückstand	Rein-Coffeïn Prozent im Filtrat	Rein-Coffeïn Prozent im Extrakt	Rein-Coffeïn Gramm im Filtrat	Rein-Coffeïn Gramm im Rückstand	Gesamt-Rein-Coffeïn Gramm
1. dest. Wasser	260	1,004	3,27	1,26	0,163	0,0519	0,0578	4,59	0,150	0,0538	0,2038
2. „ „	285	1,004	3,57	1,25	0,204	0,0371	0,0620	4,96	0,177	0,0304	0,2074
3. Leitgs.- „	281	1,004	3,46	1,23	0,194	0,0376	0,0608	4,95	0,171	0,0307	0,2017
4. „ „	282	1,004	3,52	1,25	0,199	0,0371	0,0622	4,98	0,175	0,0296	0,2046
5. 0,1 % $NaHCO_3$	281	1,005	3,91	1,39	0,207	0,0403	0,0644	4,63	0,181	0,0315	0,2125

Es wurden also nach Ausschluß der No. 1 im Mittel 282,3 Filtrat mit 0,176 Coffeïn erhalten. Wiedergefunden wurden im Filtrat + Rückstand im Mittel 0,2065 Coffeïn, die einen Coffeïngehalt der Kaffeebohnen von 1,38 % entsprechen würden.

Da nach dem hier gefundenen Gesamt-Rein-Coffeïn die angewandten 15,0 Kaffee, 0,2065 Coffeïn enthalten müßten, so entspricht der Coffeïngehalt der Filtrate einer Ausnutzung von 85,2 % im Mittel.

Kaffee durch Aufgiessen auf ein in einem gewöhnlichen Kaffeetrichter befindliches Papierfilter bereitet.

15,0 gerösteter und gemahlener Kaffee werden in einem mit Filtrierpapier ausgekleideten gewöhnlichen Kaffeetrichter mit 300,0 kochendem Wasser übergossen und das Filtrat in einem tarierten Becherglase aufgefangen.

[1]) Chem.-Ztg. XXVI., 1902, S. 356.

Probe No.	Filtrat Gramm	Spez. Gew. bei 17,5°	Extrakt Gramm	Extrakt Prozent	Roh-Coffeïn Gramm im Filtrat	Roh-Coffeïn Gramm im Rückstand	Rein-Coffeïn Prozent im Filtrat	Rein-Coffeïn Prozent im Extrakt	Rein-Coffeïn Gramm im Filtrat	Rein-Coffeïn Gramm im Rückstand	Gesamt-Rein-Coffeïn Gramm
1. dest. Wasser	279	1,003	2,28	0,817	0,131	0,0911	0,0386	4,74	0,108	0,0738	0,1818
2. „ „	273	1,003	2,16	0,790	0,127	0,0928	0,0344	4,36	0,0939	0,0796	0,1735
3. Leitgs.- „	270	1,003	2,33	0,865	0,141	0,0987	0,0436	5,04	0,118	0,0804	0,1984
4. „ „	277	1,003	2,34	0,846	0,141	0,0896	0,0412	4,88	0,114	0,0784	0,1924
5. 0,1% $NaHCO_3$	271	1,004	2,95	1,087	0,158	0,0776	0,0506	4,66	0,137	0,0632	0,2002

Es werden also im Mittel 274,0 Filtrat mit 0,1142 Coffeïn erhalten. Wiedergefunden wurden im Filtrat + Rückstand 0,1893 Coffeïn im Mittel, die einem Coffeïngehalt der Kaffeebohnen von 1,26 % entsprechen.

Da nach den hier gefundenen Resultaten die angewandten 15,0 Kaffee 0,1893 Coffeïn enthalten müßten, so entspricht der Coffeïngehalt der Filtrate einer Ausnutzung von 60,3 % im Mittel.

Aus den vorstehenden Resultaten lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Die Ausnutzung des Kaffees ist, was den Coffeïngehalt anlangt, bei Anwendung des Arndt'chen Trichters die beste und kommt mit 96,5 % einer fast völligen Erschöpfung des Kaffees gleich. Darauf folgt der nach Art der Infusa bereitete Brüh-Kaffee mit 85,2 % und zuletzt der durch ein gewöhnliches Kaffeefilter gegossene Kaffee mit 60,3 %.

Ziemlich parallel mit den Coffeïngehalten gehen die Extraktgehalte der Kaffeeaufgüsse, was am besten aus den Verhältniszahlen dieser beiden Größen (Coffeïnprozent im Extrakt) hervorgeht.

Die Ausbeute an Coffeïn und Extrakt ist bei Anwendung von destilliertem Wasser und von Leipziger Leitungswasser ungefähr die gleiche [1]).

[1]) Kürzlich ist von P. Leschtschenko eine Untersuchung veröffentlicht über den Einfluß der Härte des Wassers auf den Teeaufguß. (Farmazeft 1903, XI, 1234; d. Chemisches Repertorium 1903, XXVII, No. 22 S. 315.) Derselbe hat gefunden, daß der Coffeïngehalt des Teeaufgusses geringer wird, wenn man zur Bereitung künstlich mit Gips resp. Aetzkalk hart gemachtes Wasser anwendet. Hierbei wurden aber Härtegrade in Anwendung gebracht, die im allgemeinen in der Praxis wohl nicht vorkommen (bis zu 30°). Dagegen beeinflußte ein mit entsprechenden Mengen Magnesiumsulfat, Kochsalz und Natriumsulfat versetztes Wasser ebenso wie auch Sodazusatz die Ausbeute an Coffeïn bei der Bereitung des Teeaufgusses nicht wesentlich, was sich also mit meinen Befunden beim Kaffee deckt. Das von mir benutzte Leitungswasser besaß eine Gesamthärte von 7,14°, eine temporäre von 2,24°, und eine bleibende Härte von 4,90°. Nur die bleibende Härte könnte überhaupt einen Einfluß bei der Kaffee- resp. Teebereitung ausüben.

Durch Zusatz eines Alkalis (Natriumbikarbonat) ist eine nur unbedeutend bessere Extraktion des Coffeïns zu erzielen.

Rechnet man den Inhalt einer Tasse zu 150 ccm, so darf man bei dem geringen Schwanken des Coffeïngehalts der Kaffeebohnen[1]) annehmen, daß eine Tasse im Arndt'schen Trichter oder durch Aufbrühen bereiteten Kaffees ca. 0,1 g Coffeïn enthält. Da nun die größte Einzelgabe nach dem Deutschen Arzneibuch 0,5 g Coffeïn und die größte Tagesdosis 1,5 g Coffeïn beträgt, so würde dann ein Höchstkonsum von fünf Tassen Kaffee für die Mahlzeit resp. von fünfzehn Tassen Kaffee für den ganzen Tag entsprechen. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß bei gewohnheitsmäßigem Kaffeegenuß eine kumulierende Wirkung durch das Coffeïn ausgeübt werden kann, weshalb ja auch Böhm[2]) vor einer längere Zeit fortgesetzten Darreichung des Coffeïns als Arznei warnt. Es sind daher die für das Coffeïn als Heilmittel in vereinzelten Gaben festgesetzten Maximaldosensätze nicht ohne weiteres auch auf den Kaffee für Genußzwecke zu übertragen. Für diesen letzteren Gebrauch sind vielmehr die Maximaldosen ganz erheblich kleiner anzunehmen, wenn nicht eine chronische Kaffeevergiftung eintreten soll.

Ueber rechtsdrehendes sec. Butylamin.

2. Mitteilung.

Von J. Gadamer.

(Eingegangen den 12. XI. 1903.)

In meiner ersten Mitteilung[3]) über rechtsdrehendes sec. Butylamin habe ich gezeigt, daß sich aus dem Löffelkrautöl (= d. sec. Butylsenföl) durch Reduktion mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure in verdünnter, alkoholischer Lösung ein rechtsdrehendes sec. Butylamin darstellen läßt. Dasselbe besitzt im Gegensatz zum Ausgangsmaterial eine sehr geringe optische Aktivität, nämlich $[\alpha]_D$ nur $= + 6{,}42^0$, während das Chlorhydrat sogar linksdrehend ist; und zwar wurde für dasselbe $[\alpha]_D = - 2{,}05^0$ ermittelt. Ich habe dieses Butylamin in dieser Arbeit als ein sehr geeignetes Material für eingehende Studien auf dem Gebiete der optischen Isomerie bezeichnet und weitere Arbeiten über diesen Gegenstand in Aussicht gestellt. Dieselben sollten sich

[1]) Ber. d. d. pharm. Ges. XII, 1902, Heft 7, S. 255.

[2]) Böhm, Arzneiverordnungslehre 1891, S. 250.

[3]) Dieses Archiv 239, 283—94 (1901).

zunächst auf das Butylamin selbst erstrecken. In meiner Arbeit über das Löffelkrautöl[1]), bei der ich ebenfalls bereits zum rechtsdrehenden Butylamin zu gelangen suchte, hatte ich bei den verschiedenen Methoden der Ueberführung eines Senföles in die entsprechende Aminbase sec. Butylamin erhalten, das in salzsaurer Lösung nicht oder doch höchstens ganz schwach links drehte. Ich schloß daraus auf eingetretene Racemisierung. Ferner hatten die Goldsalze, die von dem bei verschiedenen Methoden dargestellten Butylamin bereitet wurden, stark abweichende Schmelzpunkte. Endlich war mir die Spaltung des synthetischen sec. Butylamins mit Hilfe von Milchsäure, Bromkampfersulfosäure und Weinsäure nicht gelungen. Diese offenen Fragen sollte, wie a. a. O. erwähnt, Herr Urban in einer eingehenden Studie zu beantworten suchen. Wie aber z. T. aus der nachstehenden Arbeit ersichtlich ist, ist ihm das nur zum Teil gelungen, indem er hat nachweisen können, daß in der Tat beim Erhitzen das sec. Butylsenföl eine ziemlich weitgehende Racemisierung eintritt; ob dies auch beim Erhitzen mit Wasser im Druckrohr der Fall ist, hat er jedoch nicht entscheiden können, da bei den zahlreichen Versuchen das vom Butylamin stark korrodierte Glas dem inneren Druck nicht zu widerstehen vermochte. Das Goldsalz hat Herr Urban nicht im krystallisierten Zustande erhalten können. Da ich aber inzwischen selbst die Ursache für die Abweichung in den Schmelzpunkten bei den verschiedenen Präparaten in der Fähigkeit des Butylamins, anormal zusammengesetzte Goldsalze zu bilden, erkannt hatte, habe ich diesen Punkt nicht weiter verfolgen lassen. Von einer Mitteilung der Analysen sehe ich daher auch jetzt ab. Endlich haben auch die Spaltungsversuche des Herrn Urban kein Resultat gehabt oder richtiger vielleicht, er hat ebenso wie ich seiner Zeit infolge der geringen Aktivität des Butylamins und der geringen Empfindlichkeit des zur Zeit der Ausführung dieser Versuche uns zur Verfügung stehenden Polarisationsapparates die eingetretene Spaltung übersehen. Inzwischen ist nämlich von anderer Seite[2]) die Spaltung mit Weinsäure realisiert worden und nach der Beschreibung, welche L. G. Thomé von dem Aeußeren der Tartrate gibt, zweifle ich nicht daran, daß auch wir die beiden Tartrate in den Händen gehabt haben. Nur haben wir unter wesentlich ungünstigeren Verhältnissen gearbeitet, nämlich immer nur mit wenigen Grammen, während L. G. Thomé 65 g in Arbeit genommen hat. Diese Mitteilung hat nicht den Zweck,

[1]) Dieses Archiv 237, 92—105 (1899).

[2]) L. G. Thomé: Ueber die optisch aktiven Formen des sekundären Butylamins. Ber. 36, 582—84 (1903).

die Verdienste des Herrn Thomé in irgend welcher Weise herabsetzen zu sollen, sie soll nur die Erklärung für unsere mit großer Sorgfalt, aber ungenügendem Material ausgeführten, erfolglosen Versuche sein.

Die Eigenschaften des von Thomé dargestellten Butylamins weichen etwas von denen ab, welche ich für das d. sec. Butylamin aus Löffelkrautöl ermittelt hatte, wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich ist.

			[α]D nach Gadamer	nach Thomé
d. sec. Butylamin			+ 6,42°	+ 7,44°
„ „	in 5,2196% Lsg.		+ 4,06°	—
„ „	Chlorhydrat „ 7,285 „	„	— 2,05°	—
„ „	„ „ 14	„ „	—	— 1,13°.

Aus der Tatsache, daß mein sec. Butylamin schwächer nach rechts dreht, in der Form des Chlorhydrats aber stärker nach links, schließt Thomé, daß mein d. sec. Butylamin noch durch eine linksdrehende Substanz verunreinigt gewesen sei. Die Möglichkeit liegt allerdings vor; doch glaube ich eher, daß für die Verschiedenheit der Zahlen wiederum die Unempfindlichkeit des damals benutzten Apparates verantwortlich zu machen ist. Für das Chlorhydrat erscheint mir das ziemlich sicher, obwohl auch die Tatsache mitsprechen dürfte, daß Thomé in doppelt so starker Konzentration gearbeitet hat. Für die freie Base käme vielleicht in Betracht, daß mein sec. Butylamin trotz der Behandlung mit Natrium noch Wasser enthalten hat. Daß die Gegenwart von Wasser den Wert für [α]D aber herabdrückt, geht aus den oben angegebenen Zahlen ohne weiteres hervor. Aus dem gleichen Grunde ist es aber wohl möglich, daß das Chlorhydrat in verdünnter Lösung stärker nach links dreht, als in konzentriertere. Ich halte es daher für notwendig, gelegentlich die Werte für [α]D unter verschiedenen Bedingungen noch einmal zu bestimmen.

Meine erste Abhandlung über das rechtsdrehende sec. Butylamin hat sich sodann weiter mit einigen Thioharnstoffderivaten beschäftigt. Die damit gemachten Erfahrungen standen zum Teil im Widerspruch mit den Gesetzmäßigkeiten, welche man für optische Aktivität hat auffinden können; eine Verwertung der gefundenen Daten habe ich jedoch mit Rücksicht auf die Unvollkommenheit des benutzten Apparates nur in bescheidenem Umfange vornehmen können. Ich habe daher Herrn Urban sein Hauptaugenmerk auf die Thioharnstoffe und Harnstoffe richten und an einer großen Zahl derartiger Verbindungen das spezifische Drehungsvermögen bestimmen lassen, wobei auch die bereits von mir untersuchten Verbindungen nachkontrolliert worden sind. Dabei hat sich nun ergeben, daß in der Tat die Werte

zum Teil einer Korrektur bedürfen, daß aber die damals schon von mir ausgesprochene Ansicht über den Wert oder Unwert der bis dahin ermittelten Gesetzmäßigkeiten bei optisch aktiven Körpern nicht nur volle Bestätigung gefunden hat, sondern zum Teil sogar noch übertroffen wird, derart, daß eine Gesetzmäßigkeit, die ausnahmslose Geltung hätte, überhaupt nicht beobachtet worden ist. Ueber die Einzelheiten wird ausführlich in der nachstehenden Arbeit des Herrn Urban berichtet werden.

Ueber alkylierte d-Butyl-Thioharnstoffe und -Harnstoffe.

(Ein Beitrag zur Kenntnis der Abhängigkeit des optischen Drehungsvermögens organischer Substanzen von den vier mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Atomen oder Atomgruppen.)

Von Dr. W. Urban [1]).

Nachdem durch Le Bel und van t'Hoff festgestellt war, daß die optische Aktivität organischer Körper bedingt ist durch das Vorhandensein eines oder mehrerer asymmetrischer Kohlenstoffatome, wandte sich das Interesse naturgemäß der Frage zu, ob und inwieweit der Grad des Drehungsvermögens dieser optisch aktiven Körper durch das relative Gewicht der vier verschiedenen, mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatome verbundenen Atome und Atomgruppen bedingt ist. Es sind nach dieser Richtung zahlreiche Versuche von den verschiedensten Forschern ausgeführt, und eine Reihe von Hypothesen sind infolge dieser Untersuchungen aufgestellt worden, unter denen besonders die Guye'sche Hypothese bemerkenswert ist.

Obwohl nun diese Guye'sche Hypothese in einer ganzen Reihe von Fällen sich als zutreffend erwies, so steht sie andererseits doch mit vielen Tatsachen im Widerspruch.

Es sind, um diese Widersprüche zu klären, und um eventuell ausreichende Theorien aufstellen zu können, zahlreiche Untersuchungen ausgeführt, ohne daß es bisher gelungen wäre, sichere und ausnahmslos zutreffende Regeln aufzustellen; ja es dürfte sogar, wie Landolt

---

[1]) Auszug aus der von der philosophischen Fakultät Marburg am 19. Dezember 1902 angenommenen Dissertation des Verfassers.

meint, „wegen der Kompliziertheit des Phänomens nicht möglich sein, die numerische Relation zwischen Drehung und atomistischem Bau der Moleküle jemals aufzudecken“ [1]).

Bisher hat man, besonders auf Grund der Untersuchungen, welche an Estern optisch aktiver Säuren oder Alkohole oder beider zusammen angestellt wurden, folgende ganz allgemein gehaltene Sätze aufstellen können [2]).

1. Bei isomeren Verbindungen sind Gesetzmäßigkeiten kaum festzustellen. Nur hat unter den stereoisomeren Körpern die fumaroide Form eine höhere Molekularrotation aufzuweisen als die maleïnoïde.

2. Bei homologen Estern nehmen die Werte für die Molekularrotation [M] teils zu, teils ab.

3. Beim Uebergang einer einfachen Bindung in eine doppelte findet eine Erhöhung*) von [M] statt, beim Uebergang der doppelten in eine dreifache eine Erniedrigung. Aehnlich wie die doppelte Bindung wirkt der Ringschluß. Bei den laktonbildenden Säuren der Zuckergruppe ist [M] stets kleiner als bei den zugehörigen Laktonen. Beim Uebergang der zweibasischen Säuren in die Anhydride nimmt [M] bald zu, bald ab.

4. Sind in einem Molekül mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome, so wird die Rotationswirkung jeder einzelnen optisch aktiven Gruppe durch die andere nicht beeinflußt. Die Gesamtdrehung ist daher das Additions- resp. Subtraktionsprodukt der Einzeldrehungen, je nachdem sie das gleiche oder entgegengesetzte Vorzeichen hatten.

5. Die Guye'sche Hypothese vom Asymmetrieprodukt findet keine Bestätigung.

Diese Mangelhaftigkeit unserer Kenntnis von der Abhängigkeit des Drehungsvermögens optisch aktiver Körper von ihrem atomistischen Bau läßt es wünschenswert erscheinen, möglichst viel Material zu sammeln, an welchem die Frage studiert werden kann. Gute Dienste mußte hierbei ein optisch aktiver Körper leisten, der fähig wäre, möglichst viele einfache Reaktionen einzugehen, ohne daß die Asymmetrie des Kohlenstoffatoms aufgehoben würde.

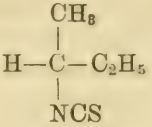
---

[1]) Landolt, Opt. Drehungsv. org. Subst., S. 273.

[2]) Landolt, Opt. Drehungsv. org. Subst., S. 252—273.

*) Anm. Durch die wertvollen Arbeiten von Hans Rupe im Verein mit seinen Schülern (Annalen 327, 157) erfährt dieser Satz dahin eine Einschränkung, daß der Einfluß der Doppelbindung abhängig ist von der Entfernung vom asymmetrischen Kohlenstoffatom. Die α-β-Stellung hat verstärkenden Einfluß; β-γ scheint indifferent zu sein, während bei γ-δ-Stellung sogar eine Abschwächung gegenüber dem Drehungsvermögen der gesättigten Substanz zu verzeichnen ist. J. Gadamer.

Ein solcher Körper wurde von J. Gadamer in dem ätherischen Oele von Cochlearia off. erkannt, welches wie er überzeugend dartat[1]), fast ausschließlich aus sec. d-Butylsenföl von der Konstitution



besteht.

Herr Prof. Dr. Gadamer, auf dessen Veranlassung ich die vorliegende Arbeit in Angriff genommen habe, beobachtete dabei an dem Butylaminhydrochlorid, das er aus dem stark rechtsdrehenden Butylsenföl gewonnen hatte, eine schwache Linksdrehung, an der freien Base eine schwache Rechtsdrehung, eine Tatsache, die geeignet ist, die Guye'sche Hypothese zu stützen; denn während bei dem Butylsenföl das relative Gewicht der vier Atomgruppen 1 : 15 : 29 : 58 ist, sind die Zahlen für das Amin 1 : 15 : 29 : 16. Da nach genannter Hypothese Inaktivität eintreten muß, wenn zwei Gruppen gleich werden, so läßt sich aus der geringen Differenz 15 : 16 der Rückgang der Drehung sehr wohl erklären. Diese interessante Erscheinung im Verein mit der Einfachheit der Struktur der optisch aktiven Butylgruppe und der großen Reaktionsfähigkeit des Amins und des Senföles gaben Anlaß zu der Hoffnung auf das Gelingen der Aufgabe, an einer großen Anzahl optisch aktiver Körper die Rotation zu untersuchen und daraus vergleichbare Werte zu erhalten.

Ich versuchte zur Lösung meiner Aufgabe, da sowohl das d. sec. Butylamin wie das d. sec. Butylsenföl wegen ihres hohen Preises nicht gerade leicht zugänglich sind, mir diese Körper zunächst aus anderem als dem gebräuchlichen Ausgangsmaterial darzustellen, und zwar das Oel aus dem Samen von Cochlearia officinalis, das sec. d-Amin aus optisch inaktivem resp. racemischem synthetisch dargestellten Amin.

Der Versuch, aus den Samen von Cochlearia off. das Oel darzustellen, respektive in ausreichender Menge zu erhalten, schlug fehl. ich werde über denselben in einem besonderen Aufsatze berichten.

Versuche zur Darstellung des d. sec. Butylamins aus synthetischem r. sec. Butylamin.

Das synthetische sec. Butylamin, welches ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, zeigt naturgemäß keinerlei Drehungsvermögen. Aber es ist als selbstverständlich anzunehmen, daß das nach irgend einer Methode synthetisch dargestellte Butylamin entweder ein echter Racemkörper oder auch eine Mischung der d- und l-Modifikation ist.

[1]) Arch. d. Pharm. 1901, S. 283 ff.

In beiden Fällen muß es möglich sein, aus diesem synthetischen sec. Butylamin durch geeignete Methoden die beiden Modifikationen, das l- und d-Butylamin oder wenigstens eine von diesen abzuspalten.

Von den Methoden, welche zur Spaltung von Racemkörpern angewendet werden, war in diesem Falle die mittels optisch aktiver Körper die nächstliegende, und deshalb versuchte ich die Spaltung des r-Butylamins mittels optisch aktiver Säuren.

Das sec. r-Butylamin stellte ich mir aus käuflichem Aethylmethylketon dar, indem ich dasselbe zunächst durch Hydroxylamin in das Oxim und dieses durch Natriumamalgam in das Amin überführte

$$CH_3CO\,C_2H_5 \rightarrow CH_3CNOH\,C_2H_5 \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-NH_2.$$

Zunächst versuchte ich dieses sec. Butylamin mit d-Weinsäure zu spalten, indem ich eine Lösung von 4,1 g d-Weinsäure mit 2 g Butylamin versetzte, um so saures weinsaures Butylamin zu bilden. Die Flüssigkeit erstarrte bald zu einem Brei seidenglänzender Krystallnadeln. Diese wurden abgesaugt, und die Mutterlauge lieferte beim Verdunsten eine ungefähr gleiche Menge Krystallnadeln. Leider erwies sich die Hoffnung, hierdurch eine Spaltung erzielt zu haben, als trügerisch[1]); aus den zuerst abgeschiedenen Krystallen sowohl wie aus der zweiten Krystallisation konnte durch Destillation mit Natronlauge nur inaktives Butylamin erhalten werden.

Ebenso verliefen auch die Versuche, mit Chinasäure, deren Salz sehr gut krystallisiert, d-Mandelsäure und Monobromkamphersulfonsäure die Spaltung zu bewirken, resultatlos.

Erst nach Abschluß der vorliegenden Arbeit berichtete L. G. Thomé[2]) über die gelungene Spaltung des r-Butylamins mittels Weinsäure. Ich führe den negativen Ausfall meiner Versuche darauf zurück, daß ich einerseits mit zu geringen Mengen und andererseits mit einem unzureichenden Polarisationsapparat arbeitete; der hierbei benutzte Laurent'sche Halbschattenapparat ließ nicht so genaue Ablesungen zu wie der später gebrauchte Landolt'sche, und so kann die geringe Drehung, die bei der großen Verdünnung, in der ich beobachten mußte, nur sehr klein gewesen sein kann, übersehen worden sein.

Noch ein anderer Weg stand offen, der leider zu spät betreten wurde, als daß hätte entschieden werden können, ob er zum Ziele führen würde oder nicht. Da die Spaltung, wie erwähnt, bereits

[1]) Vergl. meinen einleitenden Artikel. J. Gadamer.

[2]) Ber. 36, 582—84 (1903).

realisiert ist, ist dieser Weg für den vorliegenden Fall ohne Interesse. Es soll jedoch darüber berichtet werden, da er vielleicht ein andermal gute Dienste leisten kann.

Die Spaltung von r-Säuren ist bisher mit optisch aktiven Basen ungleich häufiger versucht und durchgeführt worden, als die Spaltung von Basen durch Säuren. Es wäre also zu versuchen gewesen, die Butylgruppe C_4H_9 unverändert einem Säuremolekül einzuverleiben. Zu diesem Zwecke wurde versucht, durch Erhitzen des sauren oxalsauren Butylamins die Butyloxaminsäure zu gewinnen:

$$\begin{matrix} COOH\cdot NH_2C_4H_9 \\ | \\ COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CO\cdot NH\cdot C_4H_9 \\ | \\ COOH \end{matrix} + H_2O.$$

Diese Säure konnte vielleicht durch aktive Basen leichter gespalten werden, als vorher die Base durch aktive Säuren. Die Methode erinnert in gewisser Beziehung an die von E. Fischer[1]) mitgeteilte, um racemische Amidosäuren von schwach saurem Charakter durch Benzoylierung in stärkere Säuren überzuführen, welche mit optisch aktiven Basen leichter zu Salzen sich vereinigten, als die ursprünglichen Säuren.

Aus den Salzen der Butyloxaminsäure sollten hiernach die optisch aktiven Säuren und aus diesen wieder die Amine gewonnen werden.

Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt:

Racemisches Butylamin wurde mit Oxalsäure neutralisiert und mit weiteren 5 Molekülen Oxalsäure versetzt. Das Gemisch wurde in einen Kolben gebracht, in dessen Hals mittels eines durchbohrten Korkes ein zweimal rechtwinkelig gebogenes Glasrohr befestigt war. Der abwärts gebogene Schenkel tauchte ca. 40—45 cm tief in einen mit Quecksilber gefüllten Zylinder ein. Nun wurde der Kolben im Oelbade auf 180° erhitzt; an dem in das Quecksilber getauchten Rohrschenkel wurde dabei das Auftreten von Ameisensäure konstatiert. Das Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung von unzersetzter Oxalsäure mit Calciumkarbonat behandelt; die wässerige, alkalisch gemachte Lösung wurde von dem trotz Säureüberschuß gebildetem Butyloxamid

$$\begin{matrix} CO\cdot NH\cdot C_4H_9 \\ | \\ CO\cdot NH\cdot C_4H_9 \end{matrix}$$

durch Perforation mit Aether befreit. Die Flüssigkeit wurde hierauf sauer gemacht und ihr durch Perforation mit Aether die Butyloxaminsäure entzogen.

Die aus der ätherischen Lösung erhaltenen, fast weißen Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 88—89°.

[1]) Ber. 32, 2451 ff.

0,1570 g Subst.: 0,2843 g CO_2, 0,1130 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_{11}O_2N$:		Gefunden:
C	49,6	49,4
H	7,6	7,9.

Von dieser Säure wurde je eine Probe mit Strychnin und Chinin neutralisiert. Aus der Lösung des Strychninsalzes schieden sich deutlich zwei Arten Krystalle aus; ob es nun das d- und l-Salz, oder das r-Salz und eins der beiden andern war, konnte nicht entschieden werden, aber daß überhaupt zwei verschiedene Arten erhalten wurden, läßt vermuten, daß auf diesem Wege die Spaltung möglich ist.

Nachdem die Versuche, das d-Butylamin aus dem r-Butylamin zu gewinnen, gescheitert waren, ging ich dazu über, diesen Körper aus dem d-Butylsenföl darzustellen.

Versuche zur Darstellung von d-Butylamin aus d-Butylsenföl.

Das zu diesen, wie zu allen folgenden Versuchen benutzte Oel stammte aus der Fabrik ätherischer Oele von Schimmel & Co. in Miltitz. Durch Vermittelung des Herrn Professor Dr. Gadamer erhielt ich von der erwähnten Firma ein größeres Quantum des Löffelkrautöles zur Verfügung gestellt, wofür ich nicht verabsäumen will, an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

Das Drehungsvermögen dieses Oeles betrug im 1 dm-Rohr

$$\alpha_D = +55{,}24^0.$$

Dieser Wert paßt zu den sonst angegebenen:

$$\alpha_D = +52{,}3^0\,[1])$$
$$= +55{,}45^0\,[2])$$
$$= +52{,}63^0 \text{ bis } +55{,}63^0\,[3])$$

ganz gut.

Von diesem Oel erhitzte ich etwa 5 g mit dem doppelten Volum Wasser im Druckrohr auf 200°. Nach Gadamer[4]) sollte hierbei neben Dibutyl-Thioharnstoff ein optisch inaktives Butylamin entstehen; letzteres sollte dann daraufhin untersucht werden, ob es wirklich inaktiv war, oder ob vielleicht eine schwache Rechtsdrehung der Base oder eine solche Linksdrehung des salzsauren Salzes[5]) wegen Unzulänglichkeit des Polarisationsapparates übersehen worden war. Leider wurde bei diesem Versuche sowie bei späteren das Einschlußrohr zertrümmert;

[1]) Arch. d. Pharm. 1899, S. 96.
[2]) Schimmel & Co., Berichte 1899, April.
[3]) Schimmel & Co, Berichte 1900, April.
[4]) Arch. d. Pharm. 1899, S. 99 ff.
[5]) Arch. d. Pharm. 1901, S. 284 ff.

die Glasmasse wurde von dem Butylamin so stark angegriffen, daß sie wie entglast aussah.

Diese Frage mußte daher, da sie immerhin nebensächlicher Natur war, offen gelassen werden, da ihr nicht mehr von dem kostbaren Material geopfert werden konnte.

Ich wandte jetzt ein anderes Verfahren an, indem ich 20 g Löffelkrautöl mit 80 g Salzsäure am Rückflußkühler so lange kochte, bis die Flüssigkeit homogen, und, bis auf einige Flocken, klar geworden war; dies dauerte etwa 10 Stunden. Das sehr unangenehm riechende Reaktionsprodukt wurde filtriert, eingedampft und mit Natronlauge destilliert. Die ersten Anteile des Destillats zeigten deutliche Rechtsdrehung. Das gesamte Destillat wurde hierauf mit festem Natronhydrat versetzt, worauf sich das Butylamin als ölige Schicht oben abschied. Es wurde im Scheidetrichter von der Natronlauge getrennt, rektifiziert, mit Salzsäure neutralisiert und das Chlorid zur Trockne verdampft. Hiervon wurden 1,5976 g zur Herstellung einer 7,285%igen Lösung vom spez. Gewicht 1,0029 verwandt und diese Lösung wurde im 2 dm-Rohr polarisiert. Sie zeigte die Ablenkung $\alpha_D^{20} = -0^0\,9' = -0{,}15^0$, woraus sich berechnet $[\alpha]_D^{20} = -1{,}026^0$ und $[M]_D^{20} = -1{,}14^0$*); reines d-Butylamin hätte unter gleichen Bedingungen geben müssen $[\alpha]_D^{20} = -2{,}05^0$ und $[M]_D^{20} = -2{,}27^0$ [1]).

Durch das Kochen mit Salzsäure war demnach eine teilweise Racemisierung eingetreten, was durch einen zweiten Versuch bestätigt wurde. Dieses Verfahren schien demnach zur Darstellung des d-Butylamins nicht geeignet.

Ich wählte nunmehr das schon von Gadamer[2]) angewendete Verfahren der Reduktion mit Zink- und Schwefelsäure, da hierbei eine Racemisierung nicht eintritt, wie durch die Ueberführung des auf diese Weise gewonnenen Butylamins in das Senföl und dessen Derivate und vergleichende Untersuchung derselben bewiesen ist[3]).

Ich löste das Oel in Alkohol, fügte Wasser zu, bis die Flüssigkeit anfing trübe zu werden, und reduzierte nun mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure

$$C_4H_9NCS + 4H = C_4H_9NH_2 + HCSH.$$

Nach beendeter Reduktion — das Ende ist am Verschwinden des charakteristischen Senfölgeruches zu erkennen — wurde vom über-

*) Dieser Wert stimmt recht gut mit dem von Thomé (l. c.) für das Chlorhydrat ermittelten überein, so daß vielleicht doch, was durch neue Versuche festzustellen sein wird, reines d-Butylamin vorgelegen hat. J. Gadamer.

[1]) Arch. d. Pharm. 1901, S. 292.

[2]) Arch. d. Pharm. 1901, S. 292.

[3]) Arch. d. Pharm. 1901, S. 282 ff.

schüssigen Zink, ausgeschiedenen Zinksulfat und Thioformaldehyd abgesaugt und zur völligen Entfernung des letzteren mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand wurde mit Natronlauge destilliert; die ersten, an Butylamin reichsten Anteile wurden mit festem Natronhydrat versetzt und das ölig sich abscheidende d-Butylamin wurde abgehoben, mit metallischem Natrium getrocknet und rektifiziert.

Wie oben erwähnt, sollte der Zweck dieser Arbeit sein, durch Ersatz einer der 4 Gruppen am asymmetrischen Kohlenstoffatom des Butylsenföls durch andere eine Reihe von teils homologen, teils analogen Körpern darzustellen und ihre optischen Eigenschaften zu vergleichen. Es wurden zu diesem Zwecke die aus dem Butylsenföl leicht durch Einwirkung von Aminbasen darstellbaren Thioharnstoffe und die wiederum aus diesen zu gewinnenden Harnstoffe gewählt. Die Amine wählte ich so, daß ich sowohl homologe Reihen wie auch isomere Körper, ebenso mono- und dialkylierte Butyl-Thioharnstoffe und -Harnstoffe darstellte und verglich. Ferner suchte ich auch Material zu gewinnen, um die Wirkung von eingetretenem Ringschluß zu studieren.

Darstellung der alkylsubstituierten d-Butyl-Thioharnstoffe.

Diese Thioharnstoffe wurden in der Weise dargestellt, daß ich das d-Butylsenföl, gewöhnlich 5 g, in der sechsfachen Menge Alkohol löste und etwas mehr als die berechnete Menge des betreffenden Amins zusetzte. Die Reaktion erfolgte nach den Gleichungen:

$$C_4H_9 \cdot NCS + NH_2X = CS{<}^{NH \cdot C_4H_9}_{NC \cdot X,}$$

$$C_4H_9 \cdot NCS + NHX_2 = CS{<}^{NH \cdot C_4H_9}_{NX_2,}$$

$$C_4H_9 \cdot NCS + NHY = CS{<}^{NH \cdot C_4H_9}_{NY,}$$

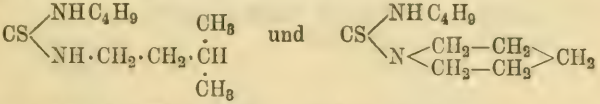
worin X ein einwertiges und Y ein zweiwertiges Radikal bezeichnet.

Anfänglich erwärmte ich das Gemisch jedesmal in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen auf dem Wasserbade, bis der charakteristische Senfölgeruch verschwunden war. Ich erhielt so stets mehr oder weniger dunkelgefärbte Flüssigkeiten, die sich mit Tierkohle nie völlig entfärben ließen, und daraus auch nur selten farblose Körper. Deshalb versuchte ich es in der Folge ohne Anwendung von Wärme, und wenn hier die Reaktion auch etwas länger dauerte, so erzielte ich doch bezüglich des Aussehens der Lösungen und der Krystalle bessere Resultate.

Die erzielten alkoholischen Lösungen der Thioharnstoffe ließ ich zur Trockne verdampfen und krystallisierte den Rückstand aus verdünntem Alkohol um.

Um möglichst brauchbares Material zu vergleichenden polarimetrischen Untersuchungen zu gewinnen, stellte ich d-Butyl-Thioharnstoffe sowohl mit aliphatischen wie mit aromatischen Kernen dar. Als Zwischenglied zwischen beiden ist der durch Einwirkung von Piperidin auf d-Butylsenföl gewonnene Piperidyl-d-Butyl-Thioharnstoff anzusehen, da er einerseits in Bezug auf das relative Gewicht des Radikals C_5H_{10} der entsprechenden Amylverbindung mit dem Radikal C_5H_{11} nahesteht, andererseits infolge seiner cyklischen Struktur sich den aromatischen Körpern anreiht.

Ein Vergleich zwischen den Körpern



war daher geeignet, Rückschlüsse ziehen zu lassen auf den Einfluß, den der Eintritt des Ringschlusses auf das Drehungsvermögen ausübt. Da die Darstellungsweise der verschiedenen Thioharnstoffe stets dieselbe war, soll hier nur eine Uebersicht ihrer Eigenschaften gegeben werden.

d-Butyl-Thioharnstoff.

Derbe Krystalle. Schmp. 137°.

0,1968 g Subst.: 0,3276 g CO_2, 0,1610 g H_2O.

Berechnet für $C_5H_{12}N_2S$:	Gefunden:
C 45,45	45,4
H 9,1	9,15.

Methyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Prismatische Krystalle. Schmp. 84°.

0,2106 g Subst.: 0,3616 g CO_2, 0,1869 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_{14}N_2S$:	Gefunden:
C 49,2	49,3
H 9,7	9,9.

Aethyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Weiße Krystallnadeln. Schmp. 67°.

0,1032 g Subst.: 0,1970 g CO_2, 0,0936 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_{16}N_2S$:	Gefunden:
C 52,4	52,3
H 10,05	10,15.

Dimethyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Weiße Krystalle. Schmp. 54°.

0,1508 g Subst.: 0,2756 g CO_2, 0,1370 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_{16}N_2S$:	Gefunden:
C 52,4	52,2
H 10,05	10,2.

Propyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Perlmutterglänzende Krystallblättchen, die auch durch häufiges Umkrystallisieren nicht farblos wurden. Schmp. 53°.

0,1452 g Subst.: 0,2926 g CO_2, 0,1363 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{18}N_2S$:	Gefunden:
C 55,1	55,0
H 10,3	10,5.

Isopropyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Weiße Krystallnadeln. Schmp. 112—112,5°.

0,1652 g Subst.: 0,3333 g CO_2, 0,1565 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{18}N_2S$:	Gefunden:
C 55,1	55,0
H 10,3	10,6.

Norm. d-Dibutyl-Thioharnstoff.

Weiße Krystalle, aus Lösungsmitteln sich ölig in Tropfen abscheidend. Schmp. 32° (unscharf).

0,1570 g Subst.: 0,3293 g CO_2, 0,1530 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{20}N_2S$:	Gefunden:
C 57,3	57,2
H 10,7	10,6.

Isobutyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Aus Lösungsmitteln sich ölig abscheidend, in der Kälte zu einem gelblichen Krystallkuchen erstarrend. Schmp. 51° (unscharf.)

0,2406 g Subst.: 0,5028 g CO_2, 0,2366 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{20}N_2S$:	Gefunden:
C 57,3	57,0
H 10,7	11,0.

r.d.Dibutyl-Thioharnstoff.

Kleine Krystalle, Schmp. 113°.

0,1832 g Subst.: 0,3850 g CO_2, 0,1775 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{20}N_2S$:	Gefunden:
C 57,3	57,3
H 10,7	10,9.

Tert. Butyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Farblose Krystalle. Schmp. 132°.

0,1904 g Subst.: 0,4000 g CO_2, 0,1855 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{20}N_2S$:	Gefunden:
C 57,3	57,3
H 10,7	10,9.

Diäthyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Feine weiße Nadeln. Schmp. 60—60,5°.

0,2172 g Subst.: 0,4454 g CO_2, 0,2032 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{20}N_2S$:	Gefunden:
C 57,3	57,25
H 10,7	10,9.

Isoamyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Aus Lösungsmitteln sich ölig abscheidend, allmählich zu einem gelblichen Krystallkuchen erstarrend. Schmp. 43—44° (unscharf).

0,2246 g Subst.: 0,4875 g CO_2, 0,1363 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{22}N_2S$:	Gefunden:
C 59,3	59,2
H 11,0	11,4.

Hexyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Oelige Flüssigkeit, auch durch Kältemischung nicht zur Krystallisation zu bringen.

0,2018 g Subst.: 0,4492 g CO_2, 0,2012 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{24}N_2S$:	Gefunden:
C 61,0	60,7
H 11,2	11,3.

Diisobutyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Aus Lösungsmitteln sich ölig abscheidend, allmählich zu gelblichen Krystallkuchen erstarrend. Schmp. 33° (unschart).

0,2450 g Subst.: 0,5480 g CO_2, 0,2519 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{28}N_2S$:	Gefunden:
C 61,3	61,0
H 11,5	11,9.

Diisoamyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Oelige Flüssigkeit, auch in Kältemischung nicht erstarrend.

0,2104 g Subst.: 0,5049 g CO_2, 0,2276 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{32}N_2S$:	Gefunden:
C 66,2	66,0
H 11,8	12,1.

Allyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Oelige Flüssigkeit, die durch Kältemischung nur vorübergehend erstarrte, jedoch nach wochenlangem Stehen bei strenger Winterkälte als gelblich-weiße Krystallmasse erhalten wurde. Schmp. 31,5—32° (unscharf).

0,2730 g Subst.: 0,5562 g CO_2, 0,2314 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{16}N_2S$:	Gefunden:
C 55,7	55,6
H 9,4	9,5.

Pentamethylen-d-Butyl-Thioharnstoff.
(Piperidyl-d-Butyl-Thioharnstoff.)

Farblose Krystalle. Schmp. 114°.

0,1876 g Subst.: 0,4020 g CO_2, 0,2314 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2S$:	Gefunden:
C 59,9	59,8
H 10,1	10,2.

Phenyl-d-Butyl-Thioharnstoff[1]).

Farblose Krystalle. Schmp. 88°.

0,2493 g Subst.: 0,5806 g CO_2, 0,1630 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{16}N_2S$:	Gefunden:
C 63,4	63,5
H 7,7	7,8.

Benzyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Feine weiße verfilzte Nadeln. Schmp. 58°.

0,2170 g Subst.: 0,5264 g CO_2, 0,1192 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{18}N_2S$:	Gefunden:
C 66,3	66,1
H 6,0	6,2.

Dibenzyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Aeußerlich dem vorigen gleich. Schmp. 56°.

0,1051 g Subst.: 0,2753 g CO_2, 0,0739 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2S$:	Gefunden:
C 73,0	73,1
H 7,7	7,8.

Tetrahydrochinolyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Farblose Krystalle. Schmp. 40°.

0,2126 g Subst.: 0,5264 g CO_2, 0,1562 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2S$:	Gefunden:
C 67,7	67,5
H 8,1	8,2.

Tetrahydroisochinolyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Farblose Krystalle. Schmp. 117°.

0,1352 g Subst.: 0,3275 g CO_2, 0,1003 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2S$:	Gefunden:
C 67,7	67,6
H 8,1	8,3.

[1]) Den Diphenyl-d-Butyl-Thioharnstoff suchte ich vergeblich zu erhalten, die basischen Eigenschaften des Diphenylamins sind jedoch zu schwach, als daß es auf Senföl Thioharnstoff bildend einwirken kann.

α-Naphthyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Schwach rötliche, körnige Krystalle. Schmp. 135°.

0,2838 g Subst.: 0,7260 g CO_2, 0,1808 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{18}N_2S$:	Gefunden:
C 69,7	69,7
H 7,0	7,2.

β-Naphthyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Kleine, fast farblose Krystalle. Schmp. 120°.

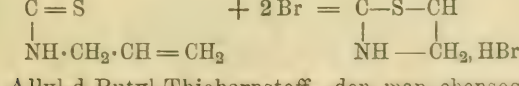
0,1892 g Subst.: 0,4832 g CO_2, 0,1200 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{18}N_2S$:	Gefunden:
C 69,7	69,3
H 7,0	7,1.

Die Einwirkung des eintretenden Ringschlusses sollte noch weiter studiert werden an den Halogeneinwirkungsprodukten des Allyl-d-Butyl-Thioharnstoffs, oder, wenn man will, d-Butyl-Thiosinamins.

Einwirkung der Halogene auf Allyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Brom und Jod wirken in der Weise auf Thiosinamin ein, daß unter Aufhebung der doppelten Bindung in der Allylgruppe ein Halogenatom addiert wird, während, unter Austritt eines zur Bildung von Halogenwasserstoff verbrauchten Wasserstoffatoms, Ringschluß von der Allylgruppe zur C S-Gruppe eintritt[1]):



Der Allyl-d-Butyl-Thioharnstoff, den man ebensogut als d-Butyl-Thiosinamin bezeichnen kann, mußte mit den Halogenen in derselben Weise reagieren, und da die d-Butylgruppe bei dieser Reaktion intakt bleibt, bieten diese Reaktionsprodukte für die vorliegende Arbeit interessante Vergleichsobjekte mit dem Allyl-d-Butyl-Thioharnstoff. Denn hier konnte die Regel, daß ein eintretender Ringschluß das optische Drehungsvermögen erhöhte, nachgeprüft werden.

Zu diesem Zwecke versuchte ich die Einwirkungsprodukte der Halogene Br, J und Cl auf den Allyl-d-Butyl-Thioharnstoff darzustellen.

Einwirkung von Brom auf den d-Butyl-Allyl-Thioharnstoff.

Eine Probe des Thioharnstoffs wurde in Alkohol gelöst und tropfenweise mit alkoholischer Bromlösung versetzt, bis eine gelbe

[1]) Arch. d. Pharm. 1896, S. 1 ff.

Färbung der klaren Flüssigkeit bestehen blieb. Die Reaktion verlief, besonders anfangs, so heftig, daß gekühlt werden mußte. Ebenso wurde eine Probe des Thioharnstoffes in Aether gelöst und mit ätherischer Bromlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Hierbei trübte sich die Flüssigkeit und eine gallertartige Masse, welche sich als wasserlöslich erwies, setzte sich zu Boden.

Nunmehr ließ ich berechnete Mengen in Reaktion treten. Ich ließ einerseits 1,73 g Brom, in Aether gelöst, in eine ätherische Lösung von 1,86 g Allyl-d-Butyl-Thioharnstoff, andererseits 1,85 g Brom, in Chloroform gelöst, in eine Chloroformlösung von 2,0 g des Thioharnstoffs tropfenweise aus einem Scheidetrichter unter guter Kühlung einfließen. In beiden Fällen schied sich eine gallertartige Masse ab, welche durch Ausschütteln mit Wasser den Flüssigkeiten entzogen wurde. Die vereinigten filtrierten Ausschüttelungen wurden in das Vakuum gebracht, es hinterblieb jedoch nur eine zähflüssige, klare farblose Masse, die keine Neigung zur Krystallisation zeigte.

Da die entsprechenden Thiosinaminsalze krystallisieren, die betreffenden freien Basen jedoch nicht, so konnte ich annehmen, daß die Verhältnisse bei diesem Salze die gleichen wären, daß aber die Krystallisation des d-Butyl-Brompropylen-ψ-Thioharnstoffhydrobromids durch irgend eine Verunreinigung verhindert werde. Ich versuchte den Körper daher zu reinigen und zwar zunächst durch Ueberführung in ein Platindoppelsalz.

Eine Probe des Körpers wurde mit etwas Wasser aufgenommen, mit Chlorsilber versetzt, um das Hydrobromid in das Hydrochlorid zu verwandeln; das vom Bromsilber getrennte Filtrat wurde mit überschüssigem Platinchlorid und etwas Salzsäure versetzt. Es schieden sich bald kleine rote Krystalle aus, welche bei 144° schwarz wurden und bei 146° schmolzen. Die Lösung dieser Krystalle wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt und das vom Schwefelplatin getrennte Filtrat im Vakuum verdunstet; der Rückstand war jedoch wiederum nicht krystallisierbar.

Eine andere Probe wurde ebenfalls mit Chlorsilber in das Chlorid übergeführt und das Filtrat mit Quecksilberchlorid versetzt; es fiel ein weißer, anscheinend amorpher Niederschlag aus, der sich beim Kochen fast völlig löste, beim Erkalten jedoch sich wieder ausschied. Das Filtrat von diesem Niederschlage wurde auf die Hälfte eingedampft und ins Vakuum gebracht. Es schieden sich ölige Tröpfchen aus, die sich in Alkohol zum Teil lösten. Eine Reinigung des Körpers war auf diesem Wege also anscheinend nicht zu erzielen.

Ich versuchte daher schließlich doch noch, die Base selbst darzustellen. Ich löste eine Probe des Salzes in Wasser und fügte

Natronlauge zu. Es entstand eine milchige Trübung, beim Schütteln ballte sich der entstandene Niederschlag zusammen und konnte abgesaugt werden. Er wurde darauf in Alkohol gelöst, die Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und in einen gut ziehenden Abzug gesetzt. Es schieden sich kleine weiße Kryställchen vom Schmp. 92—93° aus. Da hier vermutlich die Base vorlag, deren bromwasserstoffsaures Salz ich vergeblich versucht hatte, krystallinisch zu erhalten, löste ich die gesamte Menge dieses Salzes in Wasser, fällte die Base mit Natronlauge und krystallisierte sie aus verdünntem Alkohol um.

I. 0,1711 g Subst.: 0,2378 g CO_2, 0,0977 g H_2O.
II. 0,1817 „ „ 0,1682 „ $BaSO_4$, 0,1362 g AgBr.
III. 0,1592 „ „ 0,1484 „ $BaSO_4$, 0,1197 „ AgBr.

Berechnet für $C_8H_{16}BrN_2S$:		Gefunden:	
C	38,1	37,9	
H	6,0	6,1	
S	12,75	II. 12,7	III. 12,85
Br	31,8	II. 31,9	III. 32,0.

Ich hatte demnach die reine Base erhalten, und das war für meine Zwecke sehr vorteilhaft, da dieselbe mit dem Thioharnstoff direkt vergleichbar ist, namentlich in Chloroformlösung, worin eine Ionisation kaum eintritt. Hätte ich dagegen die Salze polarisieren müssen, so hätten die Ablesungen infolge der dabei eintretenden, gewöhnlich auch in alkoholischer Lösung und noch vielmehr in wässeriger Lösung ziemlich weitgehende Ionisation nicht gut mit den für den Thioharnstoff bestimmten verglichen werden können.

Einwirkung von Jod auf den d-Butyl-Thioharnstoff.

Die Versuche, durch Einwirkung von Jod auf den Thioharnstoff ein jodwasserstoffsaures Salz des d-Butyl-Jodpropylen-ψ-Thioharnstoffs und daraus diesen selbst zu gewinnen, wurden in derselben Weise und zu derselben Zeit ausgeführt wie die entsprechenden Versuche mit Brom. Die Reaktion verlief ebenso, jedoch wesentlich langsamer und ohne Erwärmung. Ein Versuch, die Bildung des Körpers durch Erwärmen zu unterstützen und zu beschleunigen, mißlang, es trat Zersetzung ein.

3 g des Thioharnstoffs löste ich in Aether und ließ tropfenweise eine Lösung von 4,7 g Jod in Aether zufließen. Die abgeschiedene ölige Masse war braun gefärbt. Ich löste sie nach dem Abgießen der überstehenden ätherischen Flüssigkeit in Alkohol, wobei sie sich entfärbte und sogar noch etwas Jodzusatz vertrug. Die filtrierte Lösung überließ ich in einem gut ziehenden Abzuge der freiwilligen Ver-

dunstung, löste die zurückbleibende, dicke, hellgelbe Flüssigkeit in Wasser und fällte mit Natronlauge die Base. Der Niederschlag, der ein viel mehr krystallinisches Aeußere hatte, als der entsprechende Bromniederschlag, wurde abgesaugt, ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Ich erhielt farblose kleine Nadeln vom Schmp. 114°.

I. 0,2451 g Subst.: 0,2910 g CO_2, 0,1117 g H_2O.
II. 0,2150 „ „ 0,1648 „ $BaSO_4$, 0,1712 g AgJ.
III. 0,1838 „ „ 0,1446 „ $BaSO_4$, 0,1452 „ AgJ.

Berechnet für $C_8H_{16}JN_2S$:		Gefunden:	
C	32,2	32,4	
H	5,1	5,2	
S	10,75	II. 10,5	III. 10,8
J	42,6	II. 43,0	III. 42,7.

Sowohl die Brombase wie die Jodbase zersetzten sich bei längerer Aufbewahrung.

Einwirkung von Chlor auf den d-Butyl-Allyl-Thioharnstoff.

Um ein Einwirkungsprodukt des Chlors auf den Thioharnstoff, analog den beiden anderen Halogenbasen zu erhalten, mußte ich die Reaktion in einem möglichst indifferenten Lösungsmittel vornehmen. Als ein solches erwies sich Tetrachlorkohlenstoff, der Chlor in reichlicher Menge löste. Ich leitete in diese Flüssigkeit Chlor bis zur Sättigung ein und erhielt so eine intensiv gelb gefärbte Lösung, welche in 100 ccm 15 g Chlor erhielt. Erst nach Beendigung dieser Arbeit fand ich, daß Tetrachlorkohlenstoff als geeignetes Lösungsmittel für Chlor schon bekannt und von Michael empfohlen war[1]).

Ich versetzte nunmehr mit dieser Chlorlösung tropfenweise eine solche von d-Butyl-Allyl-Thioharnstoff in Tetrachlorkohlenstoff in berechneten Mengenverhältnissen. Die Flüssigkeit wurde verdunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Natronlauge gefällt. Der Niederschlag ballte sich nach längerem Schütteln zusammen und wurde nunmehr abgesaugt. Ich versuchte, ihn aus verdünntem Alkohol umzukrystallisieren, erhielt jedoch zunächst nur ölige Abscheidungen, mit krystallinischen Partikeln durchsetzt, welche bei Handwärme schmolzen. Nach einigen Tagen hatten die öligen Abscheidungen sich zu weichen wachsartigen Massen verdichtet, welche ich auf Tontellern abpreßte. Hierbei ging jedoch soviel in die Tonteller hinein, daß der geringe Rückstand nicht näher untersucht werden konnte. Daß der gesuchte Körper sich gebildet hatte, unterliegt keinem Zweifel; indessen vereitelte seine geringe Krystallisationsfähigkeit die Reinigung und damit die Untersuchung desselben.

[1]) Journ. f. pr. Chemie 46, 225.

Einwirkung von Chlor auf Thiosinamin.

Eine dem Jod- und Brom-Propylen-ψ-Thioharnstoff analoge Chlorverbindung ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Nach den eben mitgeteilten Erfahrungen war es nicht ausgeschlossen, daß dieser Körper auf demselben Wege zu erhalten war. Ich versuchte daher die Darstellung dieses Körpers, obwohl sie eigentlich nicht im Rahmen der vorliegenden Arbeit lag.

Da sich Thiosinamin in Tetrachlorkohlenstoff kaum auflöst, benutzte ich hierfür Chloroform als Lösungsmittel.

3,7786 g Thiosinamin, in Chloroform gelöst, wurden tropfenweise mit einer Lösung von 2,307 g Chlor in Tetrachlorkohlenstoff unter sorgfältiger Abkühlung versetzt. Die Flüssigkeit wurde mit Wasser ausgeschüttelt und die wässerige Lösung filtriert. Das Filtrat reagierte stark sauer und schied beim Stehen an der Luft sowohl wie im Vakuum Schwefel ab, ein Zeichen, daß die Reaktion nicht ganz im gewünschten Sinne verlaufen war. Eine Probe wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht; die Flüssigkeit trübte sich, schied jedoch nichts Festes ab. Sie wurde mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet; der ölige Rückstand wurde mit Salzsäure aufgenommen und das Filtrat mit Goldchlorid versetzt. Der entstehende rotbraune Niederschlag löste sich zunächst wieder auf, bei weiterem Goldzusatz entstand ein weißer, anscheinend amorpher Niederschlag, der sich in heißem Wasser nicht löste. Das Verhalten und das Aeußere desselben deuteten demnach darauf hin, daß die Flüssigkeit freies, unzersetztes Thiosinamin enthielt.

Möglicherweise erklärt sich das Mißlingen dieses Versuches dadurch, daß das Chlor gegen Ende der Reaktion langsamer auf das Thiosinamin einwirkte, so daß die Flüssigkeit schließlich freies Chlor enthielt. Beim Ausschütteln mit Wasser mußte dann das Chlor natürlich oxydierend wirken und eine tiefer greifende Zersetzung der schon gebildeten Chlorverbindung sowie etwa unzersetzten Thiosinamins veranlassen, woraus sich dann auch die saure Reaktion und die Schwefelabscheidung erklärt.

Bei einem zweiten Versuche, den ich mit 2,9498 g Thiosinamin, in Chloroform gelöst, und 1,801 g Chlor, in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, in derselben Weise anstellte, setzte ich, nachdem die Chlorlösung zugegeben war, der durch freies Chlor gelb gefärbten Flüssigkeit schnell einige Tropfen Alkohol zu, wodurch sofort Entfärbung eintrat. Nun verfuhr ich weiter wie vorher, d. h. ich schüttelte mit Wasser aus, übersättigte das Filtrat mit Natronlauge und schüttelte mit Aether aus. Diese ätherische Lösung hinterließ beim Verdunsten einen Rück-

stand, der zwar nicht sauer reagierte und keinen Schwefel abschied, aber quantitativ wenig befriedigte.

Bei einem dritten Versuche, den ich in der zuletzt angegebenen Weise mit 2,9724 g Thiosinamin und 1,8566 g Chlor anstellte, ließ ich die Chloroform-Tetrachlorkohlenstoffflüssigkeit 24 Stunden stehen, nach welcher Zeit sich das zuerst gallertartig abgeschiedene Reaktionsprodukt zu einem weißen, krystallinischen Niederschlag verdichtet hatte. Derselbe wurde abgesaugt, und da er sich als hygroskopisch erwies, im Exsikkator zwischen Fließpapier getrocknet. Der Körper schmolz unscharf bei 110°; er löste sich leicht in Wasser und in Alkohol. Eine Probe der wässerigen Lösung wurde mit Goldchlorid versetzt; es entstand ein gelber Niederschlag, der sich jedoch bald zersetzte. Mit Platinchlorid gab die Lösung eine geringe mikrokrystallinische Abscheidung neben amorpher Trübung.

Aus diesem Chlorid versuchte ich nun die Base darzustellen. Ich fällte die wässerige Lösung mit Natronlauge und saugte den entstandenen Niederschlag ab. Leider war es unmöglich, denselben durch Auswaschen von Chlornatrium völlig zu befreien, da er sich auf dem Saugtrichter zu einer festen Masse zusammenballte, welche kein Wasser durchdringen ließ. Ich begnügte mich mit diesem Resultat, daß ich den Körper überhaupt erhalten hatte, da er, wie schon gesagt, mit der eigentlichen Aufgabe meiner Arbeit nur wenig zu tun hat.

Darstellung der alkylsubstituierten-d-Butyl-Harnstoffe.

Nachdem ich das Drehungsvermögen der einzelnen Thioharnstoffe in alkoholischer und in Chloroformlösung untersucht hatte, verdunstete ich jedesmal letztere zur Trockne, löste den Rückstand, sowie den zur Polarisation nicht verbrauchten Teil des Körpers in Alkohol auf und unterwarf die vereinigten alkoholischen Lösungen einer Behandlung, welche den Zweck hatte, durch Ersatz des Schwefelatoms durch Sauerstoff den entsprechenden Harnstoff darzustellen.

Die Entschwefelung der Thioharnstoffe versuchte ich in zweierlei Weise, zuerst mit Quecksilberoxyd, später mit Silbernitrat.

Quecksilberoxyd reagiert mit den Thioharnstoffen nach der Gleichung:

$$CS{<}^{NH\cdot C_4H_9}_{NH\cdot R} + HgO = CO{<}^{NH\cdot C_4H_9}_{NH\cdot R} + HgS.$$

Ich verfuhr in der Weise, daß ich der alkoholischen, mit etwas Wasser verdünnten Lösung des Thioharnstoffs feuchtes gelbes Quecksilberoxyd in kleinen Portionen zusetzte und das Gemisch unter öfterem Umschwenken stehen ließ. Von Zeit zu Zeit setzte ich wieder Quecksilberoxyd zu, bis die anfänglich trübe Flüssigkeit sich klärte und

leicht filtrieren ließ. Die völlige Entschwefelung stellte ich dadurch fest, daß ich eine Probe des Filtrats mit Silbernitrat und Ammoniak versetzte und gelinde erwärmte; das Ausbleiben jeglicher Trübung oder Färbung bewies die Abwesenheit von Thioharnstoff.

Leider verlief die Reaktion mit Quecksilberoxyd nicht glatt, sondern es traten Nebenreaktionen ein, die sich der sinnlichen Wahrnehmung durch das Auftreten eines eigentümlich esterartigen Geruches bemerklich machten. Diese Nebenreaktionen, bei denen das Quecksilberoxyd nicht entschwefelnd, sondern oxydierend wirkte und so tiefer gehende Zersetzung der Thioharnstoffe bewirkte, beeinträchtigten naturgemäß die Ausbeute an Harnstoff, in mehreren Fällen so sehr, daß von einer Identifizierung oder gar einer Untersuchung des Körpers im Polarisationsapparat abgesehen werden mußte.

Ich versuchte deshalb weiterhin die Entschwefelung mit Silbernitrat, das in der durch folgende Gleichung veranschaulichten Weise wirken sollte:

$$CS<^{NH\cdot C_4H_9}_{NH\cdot R} + 2\,AgNO_3 + H_2O = CO<^{NH\cdot C_4H_9}_{NH\cdot R} + Ag_2S + 2HNO_3.$$

Ich setzte der alkoholischen Lösung des Thioharnstoffs die wässerige Lösung von etwas mehr Silbernitrat zu, als nach obiger Gleichung berechnet war, erwärmte gelinde, stumpfte die stark sauer reagierende Flüssigkeit mit Barytwasser bis zur schwach saueren Reaktion ab, erwärmte wieder u. s. f., bis eine abfiltrierte Probe beim Erwärmen mit Ammoniak klar und farblos blieb. Das Abstumpfen mit Barytwasser erwies sich bei dem ersten Versuch als nötig, weil in einer stark saueren Flüssigkeit die Reaktion nicht quantitativ verläuft. Alkalisch aber durfte die Flüssigkeit nicht werden, da sich sonst ein Cyanamid bilden konnte.

Auch bei dieser Methode erhielt ich in einer Reihe von Fällen nicht den gewünschten Harnstoff. Es ist das vielleicht darauf zurückzuführen, daß in diesen Fällen das Silbernitrat mit dem Thioharnstoff eine unlösliche Verbindung einging, welche sich dem in geringer Menge ausgefällten Schwefelsilber beigemengt hatte.

Andererseits war in den Fällen, bei denen sich der Harnstoff gebildet hatte, die Ausbeute fast quantitativ.

Ich gebe im nachstehenden eine kurze Uebersicht über diejenigen Harnstoffe, welche ich in so ausreichender Menge erhielt, daß sie untersucht werden konnten.

d-Butyl-Harnstoff.

Diesen stellte ich nicht aus dem Thioharnstoff, sondern aus d-Butylaminsulfat und Kaliumcyanat in berechneten Mengen durch

Eindampfen der vereinigten wässerigen Lösungen und Extrahieren des Trockenrückstandes mit Alkohol dar. Kleine Nadeln vom Schmp. 166°.

0,1725 g Subst.: 0,3216 g CO_2, 0,1522 g H_2O.

Berechnet für $C_5H_{12}N_2O$:	Gefunden:
C 51,7	52,0
H 10,3	10,2.

Durch Entschwefelung der Thioharnstoffe mit Quecksilberoxyd wurden folgende Harnstoffe dargestellt:

Aethyl-d-Butyl-Harnstoff.

Kleine Nadeln vom Schmp. 92°, Ausbeute sehr gering.

0,1021 g Subst.: 0,2172 g CO_2, 0,1060 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_{16}N_2O$:	Gefunden:
C 58,2	58,0
H 11,4	11,6.

Propyl-d-Butyl-Harnstoff.

Krystalle vom Schmp. 80°.

0,1746 g Subst.: 0,3866 g CO_2, 0,1810 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{18}N_2O$:	Gefunden:
C 60,7	60,4
H 11,5	11,6.

Isopropyl-d-Butyl-Harnstoff.

Kleine Nadeln vom Schmp. 134°.

0,1238 g Subst.: 0,2742 g CO_2, 0,1284 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{18}N_2O$:	Gefunden:
C 60,7	60,5
H 11,5	11,7.

Phenyl-d-Butyl-Harnstoff.

3—4 cm lange Nadeln vom Schmp. 150°.

0,1055 g Subst.: 0,2646 g CO_2, 0,0812 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{16}N_2O$:	Gefunden:
C 68,7	68,4
H 8,4	8,6.

Durch Entschwefelung des Thioharnstoffs mit Silbernitrat wurden folgende Harnstoffe erhalten:

Norm.-d-Dibutyl-Harnstoff.

Kleine Nadeln vom Schmp. 47°.

0,1032 g Subst.: 0,2311 g CO_2, 0,1107 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{20}N_2O$:	Gefunden:
C 62,7	62,5
H 11,7	12,0.

r.d. Dibutyl-Harnstoff.

Farblose kleine Krystalle vom Schmp. 132°.

0,2108 g Subst.: 0,4728 g CO_2, 0,2261 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{20}N_2O$:	Gefunden:
C 62,7	62,6
H 11,7	12,0.

Diisobutyl-d-Butyl-Harnstoff.

Weiße Nadeln vom Schmp. 84°.

0,1608 g Subst.: 0,4523 g CO_2, 0,1811 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{28}N_2O$:	Gefunden:
C 78,8	78,5
H 12,4	12,6.

Benzyl-d-Butyl-Harnstoff.

Kleine weiße verfilzte Nadeln vom Schmp. 105°.

0,1442 g Subst.: 0,3688 g CO_2, 0,1145 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{18}N_2O$:	Gefunden:
C 69,8	69,7
H 8,8	8,9.

Dibenzyl-d-Butyl-Harnstoff.

Nadeln vom Schmp. 69°.

0,2108 g Subst.: 0,5922 g CO_2, 0,1570 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O$:	Gefunden:
C 76,9	76,6
H 8,7	8,3.

Das Drehungsvermögen der d-Butyl-Thioharnstoffe und Harnstoffe.

Wie ich schon in der Einleitung angab, lag der vorliegenden Arbeit die Absicht zu Grunde, durch Bestimmung des Drehungsvermögens bei einer Reihe von Derivaten desselben optisch aktiven Körpers vielleicht einen Einblick zu gewinnen in die Gesetzmäßigkeiten, welche obwalten zwischen dem atomistischen Bau eines Körpers und seinem Verhalten gegen den polarisierten Lichtstrahl.

Da die dargestellten Körper fast alle fest sind, konnte es sich naturgemäß nur um die Bestimmung des Drehungsvermögens in Lösungen handeln. Als Lösungsmittel kam Wasser nicht in Betracht, da sämtliche Körper wenig oder garnicht darin löslich sind. Dagegen sind sie sämtlich in absolutem Alkohol löslich; ich wählte also dieses Lösungsmittel, außerdem noch Chloroform, in dem sie ebenfalls löslich sind, und das vor dem Alkohol den Vorzug der chemischen Indifferenz hat, so daß die Drehungsbestimmungen in Chloroform gewissermaßen als Kontrolle derer in Alkohol dienen konnten.

Weil nun die Konzentration nicht immer proportional dem Drehungsvermögen ist, mußte sie so gewählt werden, daß die beobachteten Drehungswerte sich vergleichen ließen, ohne daß man befürchten müßte, allzugroße Fehler zu begehen. Ich glaubte solche am ehesten zu vermeiden, wenn ich den Konzentrationsgrad in Beziehung zum Molekulargewicht setzte. Ich beobachtete daher fast stets das Drehungsvermögen von $^1/_8$ Normal-Lösungen, so daß diese Lösungen im gleichen Volumen die gleiche Anzahl von Molekülen enthielten. Es leuchtet ein, daß solche Flüssigkeiten viel eher mit einander verglichen werden können als solche von gleicher prozentischer Konzentration.

Zugleich ergab sich eine einfache Beziehung der direkt abgelesenen Drehung α zu der zu berechnenden Größe [M].

Denn da $c = \frac{M \cdot 100}{8000} = \frac{M}{80}$ ist,

so ist:

$$[\alpha] = \frac{100 \cdot \alpha \cdot 80}{l \cdot M}$$

$$= \alpha \frac{8000}{M \cdot l}$$

$$[M] = [\alpha] \frac{M}{100}$$

$$= \alpha \cdot \frac{8000}{M \cdot l} \cdot \frac{M}{100}$$

$$= \alpha \cdot \frac{80}{l}.$$

In einigen Fällen mußte ich, wegen Schwerlöslichkeit der Substanzen in der betreffenden Flüssigkeit, von diesem Prinzip abgehen und $^1/_{16}$ Normal-, in einem Falle sogar $^1/_{32}$ Normal-Lösung anwenden.

Zur Ausführung der Beobachtungen stand mir ein ganz neuer Polarisationsapparat, von Franz Schmidt & Hänsch in Berlin konstruiert, zur Verfügung. Es war dies ein Landolt'scher Apparat mit Lippichschem Polarisator mit dreiteiligem Gesichtsfeld; er gestattete das Einlegen von Beobachtungsröhren bis zu 4 dm Länge. An der Kreisteilung, die von 0^0 bis 360^0 ging, konnten mittelst des Nonius direkt $^1/_{100}$ Grade abgelesen werden. Die Ablesungen wurden in der Weise gemacht, daß Herr Professor Dr. Gadamer und ich, unabhängig von einander, je 4—6 Ablesungen machten; bei völlig klaren, nicht zu stark gefärbten Flüssigkeiten waren die Differenzen zwischen den Einzelablesungen gewöhnlich gleich Null, selten $0{,}01^0$, nur bei etwas trüben oder stark gefärbten Lösungen stiegen sie bisweilen auf $0{,}02^0$. Die durch diese Ablesungen gefundenen Werte dürfen daher wohl als

genaue bezeichnet werden. Dagegen betrugen bei dem früher im hiesigen Institut benutzten Laurent'schen Halbschattenapparat die Differenzen häufig $0^0\,4' = 0{,}066^0$. Bedenkt man noch, daß auch der Nullpunkt der Polarisationsapparate nicht konstant ist, so erklären sich die Unterschiede zwischen einigen früher von Herrn Prof. Dr. Gadamer und jetzt von mir berechneten Zahlen leicht.

Als Lichtquelle diente eine Landolt'sche Natriumlampe[1]), die mit Bromnatrium gespeist wurde. Die Lampe wurde 40 cm vom vorderen Ende des Apparats aufgestellt. Die Ablesungen wurden bei einer Temperatur von 20^0 gemacht; dieselbe wurde dadurch konstant erhalten, daß die Beobachtungsröhren, welche mit einem Metallmantel mit zwei Schlauchstutzen versehen waren, ständig von Wasser von 20^0 umspült wurden, welches, von einem, mit einem kleinen Heißluftmotor betriebenen Pumpwerk getrieben, zwischen einem Thermostaten und den Röhren zirkulierte. Die Temperatur der beobachteten Flüssigkeit wurde zugleich noch kontrolliert durch ein Thermometer, welches mittels eines durchbohrten Korkes in der zum Eingießen der Flüssigkeiten bestimmten Trichteröffnung befestigt war.

Die Lösungen wurden, soweit es irgend möglich war, im 4 dm-Rohr untersucht; kürzere Röhren wandte ich nur dann an, wenn Mangel an Substanz oder Trübung oder Färbung der Lösungen dies geboten erscheinen ließ.

Von der Filtration der Flüssigkeiten wurde abgesehen da hierbei infolge der teilweisen Verdunstung des Lösungsmittels eine Aenderung in der Konzentration eintritt, die von nicht unerheblichem Einfluß auf den Drehungswinkel ist.

d-Butyl-Thioharnstoff.

Alkoholische $^1/_8$ Norm.-Lösung, $l = 4$, $\alpha = +1{,}465^0$, $[\alpha]_D = +22{,}09^0$, $[M]_D = +29{,}21^0$.

Chloroform $^1/_8$ Norm.-Lösung, $l = 4$, $\alpha = +1{,}69^0$, $[\alpha]_D = +25{,}65^0$, $[M]_D = +33{,}8^0$.

Methyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Alkoholische $^1/_8$ Norm.-Lösung, $l = 4$, $\alpha = +2{,}23^0$, $[\alpha]_D = +30{,}49^0$, $[M]_D = +44{,}6^0$.

Chloroform $^1/_8$ Norm.-Lösung, $l = 4$, $\alpha = +2{,}16^0$, $[\alpha]_D = +29{,}54^0$, $[M]_D = +43{,}2^0$.

Aethyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Alkoholische $^1/_8$ Norm.-Lösung, $l = 4$, $\alpha = +2{,}01^0$, $[\alpha]_D = +25{,}06^0$, $[M]_D = +40{,}2^0$.

Chloroform $^1/_8$ Norm.-Lösung, $l = 4$, $\alpha = +2{,}01^0$, $[\alpha]_D = +25{,}06^0$, $[M]_D = +40{,}2^0$.

---

[1]) Landolt, Opt. Dr., S. 356, Fig. 66.

Propyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Alkoholische ⅛ Norm.-Lösung, $l = 4$, $\alpha = +2{,}03^0$, $[\alpha]_D = +22{,}296^0$, $[M]_D = +40{,}6^0$.

Chloroform ⅛ Norm.-Lösung, $l = 4$, $\alpha = +2{,}07^0$, $[\alpha]_D = +23{,}755^0$, $[M]_D = +41{,}4^0$.

Norm.-d-Dibutyl-Thioharnstoff.

Alkoholische ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = +0{,}92^0$, $[\alpha]_D = +19{,}54^0$, $[M]_D = +36{,}8^0$.

Chloroform ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = +0{,}92^0$, $[\alpha]_D = +19{,}54^0$, $[M]_D = +36{,}8^0$.

Dimethyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Alkoholische ⅛ Norm.-Lösung, $l = 4$, $\alpha = +5{,}4^0$, $[\alpha]_D = +67{,}39^0$, $[M]_D = +108{,}0^0$.

Chloroform ⅛ Norm.-Lösung, $l = 4$, $\alpha = +3{,}63^0$, $[\alpha]_D = +45{,}3^0$, $[M]_D = +72{,}6^0$.

Diäthyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Alkoholische ⅛ Norm.-Lösung, $l = 4$, $\alpha = +3{,}3^0$, $[\alpha]_D = +35{,}05^0$, $[M]_D = +66{,}0^0$.

Chloroform ⅛ Norm.-Lösung, $l = 4$, $\alpha = +2{,}59^0$, $[\alpha]_D = +27{,}51^0$, $[M]_D = +51{,}8^0$.

Isopropyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Alkoholische ⅛ Norm.-Lösung, $l = 4$, $\alpha = +1{,}84^0$, $[\alpha]_D = +21{,}12^0$, $[M]_D = +36{,}8^0$.

Chloroform ⅛ Norm.-Lösung, $l = 4$, $\alpha = +1{,}73^0$, $[\alpha]_D = +19{,}85^0$, $[M]_D = +34{,}6^0$.

d.d. Dibutyl-Thioharnstoff.

Alkoholische ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = +1{,}84^0$, $[\alpha]_D = +39{,}09^0$, $[M]_D = +73{,}6^0$.

Chloroform ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = +1{,}73^0$, $[\alpha]_D = +36{,}75^0$, $[M]_D = +69{,}2^0$.

r.d. Dibutyl-Thioharnstoff.

Alkoholische ¼ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = +0{,}78^0$, $[\alpha]_D = +16{,}57^0$, $[M]_D = +31{,}2^0$.

Chloroform ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = +0{,}82^0$, $[\alpha]_D = +17{,}24^0$, $[M]_D = +32{,}8^0$.

Isobutyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Alkoholische ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = +0{,}92^0$, $[\alpha]_D = +19{,}54^0$, $[M]_D = +36{,}8^0$.

Chloroform ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = +1{,}09^0$, $[\alpha]_D = +22{,}11^0$, $[M]_D = +43{,}6^0$.

Tertiär. Butyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Alkoholische ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = +0{,}72^0$, $[\alpha]_D = +15{,}4^0$, $[M]_D = +28{,}8^0$.

Chloroform ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = +0{,}89^0$, $[\alpha]_D = +18{,}9^0$, $[M]_D = +35{,}6^0$.

Isoamyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Alkoholische ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = + 1{,}06^0$, $[\alpha]_D = + 21{,}16^0$, $[M]_D = + 42{,}4^0$.

Chloroform ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = + 1{,}01^0$, $[\alpha]_D = + 20{,}16^0$, $[M]_D = + 40{,}4^0$.

Hexyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Alkoholische ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = + 0{,}8^0$, $[\alpha]_D = + 14{,}8^0$, $[M]_D = + 32{,}0^0$.

Chloroform ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = + 0{,}78^0$, $[\alpha]_D = + 14{,}4^0$, $[M]_D = + 31{,}2^0$.

Diisobutyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Alkoholische ⅛ Norm.-Lösung, $l = 1$, $\alpha = + 0{,}86^0$, $[\alpha]_D = + 28{,}16^0$, $[M]_D = + 68{,}8^0$.

Chloroform ⅛ Norm.-Lösung, $l = 1$, $\alpha = + 0{,}62^0$, $[\alpha]_D = + 20{,}3^0$, $[M]_D = + 49{,}6^0$.

Diisoamyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Alkoholische ⅛ Norm.-Lösung, $l = 1$, $\alpha = + 1{,}06^0$, $[\alpha]_D = + 31{,}13^0$, $[M]_D = + 84{,}8^0$.

Chloroform ⅛ Norm.-Lösung, $l = 1$, $\alpha = + 0{,}76^0$, $[\alpha]_D = + 22{,}32^0$, $[M]_D = + 60{,}8^0$.

Allyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Alkoholische ⅛ Norm.-Lösung, $l = 4$, $\alpha = + 1{,}81^0$, $[\alpha]_D = + 21{,}01^0$, $[M]_D = + 36{,}2^0$.

Chloroform ⅛ Norm.-Lösung, $l = 4$, $\alpha = + 1{,}75^0$, $[\alpha]_D = + 20{,}32^0$, $[M]_D = + 35{,}0^0$.

d-Butyl-Brompylen-ψ-Thioharnstoff.

Alkoholische ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = + 1{,}39^0$, $[\alpha]_D = + 22{,}13^0$, $[M]_D = + 55{,}6^0$.

Chloroform ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = + 1{,}31^0$, $[\alpha]_D = + 20{,}98^0$, $[M]_D = + 52{,}4^0$.

d-Butyl-Jodpropylen-ψ-Thioharnstoff.

Alkoholische ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = + 1{,}48^0$, $[\alpha]_D = + 19{,}86^0$, $[M]_D = + 59{,}2^0$.

Chloroform ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = + 1{,}35^0$, $[\alpha]_D = + 18{,}11^0$, $[M]_D = + 54{,}0^0$.

Pentamethylen-d-Butyl-Thioharnstoff.

Alkoholische ⅛ Norm.-Lösung, $l = 4$, $\alpha = + 8{,}42^0$, $[\alpha]_D = + 64{,}11^0$, $[M]_D = + 128{,}4^0$.

Chloroform ⅛ Norm.-Lösung, $l = 4$, $\alpha = + 3{,}94^0$, $[\alpha]_D = + 30{,}34^0$, $[M]_D = + 78{,}8^0$.

Phenyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Alkoholische ⅛ Norm.-Lösung, $l = 4$, $\alpha = + 3{,}29^0$, $[\alpha]_D = + 31{,}6^0$, $[M]_D = + 65{,}8^0$.

Chloroform ⅛ Norm.-Lösung, $l = 4$, $\alpha = + 3{,}92^0$, $[\alpha]_D = + 39{,}14^0$, $[M]_D = + 78{,}4^0$.

Benzyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Alkoholische ⅛ Norm.-Lösung, $l = 4$, $\alpha = +2{,}18^0$, $[\alpha]_D = +19{,}6^0$, $[M]_D = +43{,}6^0$.

Chloroform ⅛ Norm.-Lösung, $l = 4$, $\alpha = +1{,}9^0$, $[\alpha]_D = +17{,}1^0$, $[M]_D = +38{,}0^0$.

Dibenzyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Alkoholische ⅛ Norm.-Lösung, $l = 4$, $\alpha = +2{,}3^0$, $[\alpha]_D = +22{,}57^0$, $[M]_D = +56{,}0^0$.

Chloroform ⅛ Norm.-Lösung, $l = 4$, $\alpha = +1{,}51^0$, $[\alpha]_D = +12{,}18^0$, $[M]_D = +30{,}2^0$.

Tetrahydrochinolyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Alkoholische ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = +3{,}2^0$, $[\alpha]_D = +51{,}55^0$, $[M]_D = +128^0$.

Chloroform ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = +2{,}24^0$, $[\alpha]_D = +36{,}09^0$, $[M]_D = +89{,}6^0$.

Tetrahydroisochinolyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Alkoholische ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = +2{,}48^0$, $[\alpha]_D = +39{,}95^0$, $[M]_D = +99{,}2^0$.

Chloroform ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = +1{,}66^0$, $[\alpha]_D = +26{,}7^0$, $[M]_D = +66{,}4^0$.

α-Naphthyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Alkoholische 1/16 Norm.-Lösung, $l = 4$, $\alpha = +1{,}61^0$, $[\alpha]_D = +24{,}94^0$, $[M]_D = +64{,}4^0$.

Chloroform ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = +1{,}46^0$, $[\alpha]_D = +22{,}6^0$, $[M]_D = +48{,}4^0$.

β-Naphthyl-d-Butyl-Thioharnstoff.

Alkoholische ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = +1{,}69^0$, $[\alpha]_D = +26{,}17^0$, $[M]_D = +67{,}6^0$.

Chloroform ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = +1{,}94^0$, $[\alpha]_D = +30{,}04^0$, $[M]_D = +77{,}6^0$.

d-Butyl-Harnstoff.

Alkoholische ⅛ Norm.-Lösung, $l = 4$, $\alpha = +1{,}4^0$, $[\alpha]_D = +24{,}1^0$, $[M]_D = +28{,}0^0$.

Chloroform 1/32 Norm.-Lösung, $l = 4$, $\alpha = +0{,}4^0$, $[\alpha]_D = +27{,}57^0$, $[M]_D = +32{,}0^0$.

Propyl-d-Butyl-Harnstoff.

Alkoholische ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = +0{,}92^0$, $[\alpha]_D = +23{,}26^0$, $[M]_D = +36{,}8^0$.

Chloroform ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = +0{,}84^0$, $[\alpha]_D = +22{,}3^0$, $[M]_D = +33{,}6^0$.

Norm.-d-Dibutyl-Harnstoff.

Alkoholische ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = +0{,}81^0$, $[\alpha]_D = +18{,}81^0$, $[M]_D = +32{,}4^0$.

Chloroform ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = +0{,}81^0$, $[\alpha]_D = +18{,}81^0$, $[M]_D = +32{,}4^0$.

Isopropyl-d-Butyl-Harnstoff.

Alkoholische ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = +0{,}86^0$, $[\alpha]_D = +21{,}74^0$, $[M]_D = +34{,}4^0$.

Chloroform ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = +0{,}83^0$, $[\alpha]_D = +20{,}98^0$, $[M]_D = +33{,}2^0$.

d. d. Dibutyl-Harnstoff.

Alkoholische ¼ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = +1{,}78^0$, $[\alpha]_D = +41{,}34^0$, $[M]_D = +71{,}2^0$.

Chloroform ¼ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = +1{,}69^0$, $[\alpha]_D = +39{,}25^0$, $[M]_D = +67{,}6^0$.

r.d. Dibutyl-Harnstoff.

Alkoholische ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = +1{,}06^0$, $[\alpha]_D = +24{,}62^0$, $[M]_D = +42{,}4^0$.

Chloroform ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = +0{,}77^0$, $[\alpha]_D = +17{,}88^0$, $[M]_D = +30{,}8^0$.

Diisobutyl-d-Butyl-Harnstoff.

Alkoholische ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = +1{,}38^0$, $[\alpha]_D = +24{,}18^0$, $[M]_D = +55{,}2^0$.

Chloroform ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = +1{,}17^0$, $[\alpha]_D = +20{,}5^0$, $[M]_D = +46{,}8^0$.

Phenyl-d-Butyl-Harnstoff.

Alkoholische ¼ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = +1{,}16^0$, $[\alpha]_D = +34{,}32^0$, $[M]_D = +46{,}4^0$.

Chloroform $^1/_{16}$ Norm.-Lösung, $l = 4$, $\alpha = +1{,}33^0$, $[\alpha]_D = +38{,}46^0$, $[M]_D = +53{,}2^0$.

Benzyl-d-Butyl-Harnstoff.

Alkoholische ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = +0{,}88^0$, $[\alpha]_D = +16{,}9^0$, $[M]_D = +35{,}2^0$.

Chloroform ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = +0{,}81^0$, $[\alpha]_D = +15{,}56^0$, $[M]_D = +32{,}4^0$.

Dibenzyl-d-Butyl-Harnstoff.

Alkoholische ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = +1{,}31^0$, $[\alpha]_D = +17{,}7^0$, $[M]_D = +52{,}4^0$.

Chloroform ⅛ Norm.-Lösung, $l = 2$, $\alpha = +1{,}21^0$, $[\alpha]_D = +16{,}34^0$, $[M]_D = +48{,}4^0$.

Vergleich der optischen Aktivität der untersuchten Körper.

Als Vergleichswert für das Drehungsvermögen der untersuchten Körper nahm ich aus den früher erörterten Gründen den Wert [M] an. Zunächst ordnete ich die Körper rein mechanisch nach ihrem Molekulargewicht und damit zugleich nach dem relativen Gewicht der Gruppe R am asymmetrischen Kohlenstoffatom der Butylgruppe:

II.
CH_3
|
I. H—C—C_2H_5 III.
|
R
IV.

Tabelle I.

d.B.Th.H. = d.Butyl-Thioharnstoff.
d.B.H. = d.Butyl-Harnstoff.

	M	R	$[M]_{D}^{20}$ in Alkohol	$[M]_{D}^{20}$ in $CHCl_3$
d-Butyl-Harnstoff	116,17	59,1	+ 28,0°	+ 32,0°
d-Butyl-Th.H.	132,23	75,16	+ 29,21°	+ 32,92°
Methyl-d.B.Th.H.	146,25	89,18	+ 44,6°	+ 43,2°
Propyl-d.B.H.	158,22	101,15	+ 36,8°	+ 33,6°
Isopropyl-d.B.H.	158,22	101,15	+ 34,4°	+ 33,2°
Aethyl-d.B.Th.H.	160,26	103,19	+ 40,2°	+ 40,2°
Dimethyl-d.B.Th.H. . .	160,26	103,19	+ 108,0°	+ 72,6°
n.d. Dibutyl-H.	172,23	115,16	+ 32,4°	+ 32,4°
r.d. Dibutyl-H.	172,23	115,16	+ 42,4°	+ 30,8°
d.d. Dibutyl-H.	172,23	115,16	+ 71,2°	+ 67,6°
Allyl-d.B.Th.H.	172,26	115,19	+ 36,2°	+ 35,0°
Propyl-d.B.Th.H.	174,28	117,21	+ 40,6°	+ 41,4°
Isopropyl-d.B.Th.H. . .	174,28	117,21	+ 36,8°	+ 34,6°
Diäthyl-d.B.Th.H. . . .	188,29	131,22	+ 66,0°	+ 51,8°
n.d. Dibutyl-Th.H. . . .	188,29	131,22	+ 36,8°	+ 36,8°
Isobutyl-d.B.Th.H. . . .	188,29	131,22	+ 36,8°	+ 43,6°
r.d. Dibutyl-Th.H. . . .	188,29	131,22	+ 31,2°	+ 32,8°
Tert. Butyl-d.B.Th.H. .	188,29	131,22	+ 28,8°	+ 35,6°
d.d. Dibutyl-Th.H. . . .	188,29	131,22	+ 73,6°	+ 69,2°
Phenyl-d.B.H.	192,26	135,19	+ 46,4°	+ 53,2°
Pentamethylen-d.B.Th.H.	200,29	143,22	+ 128,4°	+ 78,8°
Isoamyl-d.B.Th.H. . . .	202,2	145,1	+ 42,4°	+ 40,4°
Phenyl-d.B.Th.H.	208,26	151,19	+ 65,8°	+ 78,4°
Benzyl-d.B.H.	208,3	151,2	+ 35,2°	+ 32,4°
Hexyl-d.B.Th.H.	216,3	159,2	+ 32,0°	+ 31,2°
Benzyl-d.B.Th.H.	222,3	167,2	+ 43,6°	+ 38,0°
Diisobutyl-d.B.H.	228,3	171,2	+ 55,2°	+ 46,8°
Diisobutyl-d.B.Th.H. . .	244,3	187,2	+ 68,8°	+ 49,6°
Tetrahydrochinolyl-d.B.Th.H. . .	248,3	191,2	+ 128,0°	+ 89,6°
Tetrahydroisochinolyl-d.B.Th.H. .	248,3	191,2	+ 99,2°	+ 66,4°
Brompropylen-d.B.Th.H.	251,2	194,1	+ 55,6°	+ 52,4°
α-Naphthyl-d.B.Th.H. .	258,3	201,2	+ 64,4°	+ 48,4°
β-Naphthyl-d.B.Th.H. .	258,3	201,2	+ 67,6°	+ 77,6°
Diisoamyl-d.B.Th.H. . .	272,4	215,3	+ 84,8°	+ 60,8°
Dibenzyl-d.B.H.	296,2	239,1	+ 52,4°	+ 48,4°
Jodpropylen-d.B.Th.H.	298,1	241,0	+ 59,2°	+ 54,0°
Dibenzyl-d.B.Th.H. . . .	312,3	255,2	+ 56,0°	+ 30,2°

Aus dieser Zusammenstellung (Tab. I) ist zweierlei zu ersehen: Erstens, daß das relative Gewicht der vierten Gruppe R auf die Größe [M] im allgemeinen nur einen unbedeutenden Einfluß haben kann. Wir sehen, daß das Steigen des Wertes R von einem Steigen sowohl als von einem Fallen von [M] anscheinend regellos begleitet sein kann. Ferner ist ersichtlich, daß die Wahl des Lösungsmittels von erheblichen Einfluß ist auf die Größe [M]; nur beim Aethyl-d-Butyl-Thioharnstoff, n.d. Dibutyl-Thioharnstoff und n.d. Dibutyl-Harnstoff, also in drei Fällen, ist sie für beide Lösungsmittel gleich groß beobachtet worden. In den übrigen Fällen sind die Werte mehr oder weniger verschieden, bei dem d-Butyl-Harnstoff, d-Butyl-Thioharnstoff, Propyl-d-Butyl-Thioharnstoff, Isobutyl-d-Butyl-Thioharnstoff, tert. Butyl-d-Butyl-Thioharnstoff, r.d. Dibutyl-Thioharnstoff, Phenyl-d-Butyl-Thioharnstoff und -Harnstoff und dem β-Naphthyl-d-Butyl-Thioharnstoff sind sie für Chloroform höher als für Alkohol, allerdings meist nur wenig, während sie bei den übrigen 25 Körpern, also der Mehrzahl, für Alkohol höher sind als für Chloroform, besonders hoch bei dem Dimethyl-, Pentamethylen-, Tetrahydrochinolyl- und Tetrahydroisochinolyl-d-Butyl-Thioharnstoff. Dieser Einfluß, den das Lösungsmittel ausübt, ist also vorhanden, ist aber in keinem Falle vorauszusehen und entzieht sich so der Kontrolle; wenn wir die Werte für [M] vergleichen wollen, so ist es nicht unerheblich, ob wir die in alkoholischer oder in Chloroformlösung ermittelten unseren Betrachtungen zu grunde legen. Denn es ist doch anzunehmen, daß die optischen Eigenschaften der Körper an sich, abstrahiert vom Lösungsmittel, konstant sind; wir können aber nicht wissen, welcher der in verschiedenen Lösungsmitteln gefundenen Werte [M] am ehesten mit dem wahren Werte [M] für den betreffenden Körper korrespondiert. Es ist ja wohl vielleicht anzunehmen, daß infolge der chemisch mehr indifferenten Natur des Chloroforms gegenüber dem Alkohol ersteres Lösungsmittel richtigere Werte liefert, aber mit Sicherheit können wir uns darauf nicht verlassen.

Von Interesse ist es, die monoalkylsubstituierten und dialkylsubstituierten Butyl-Thioharnstoffe und -Harnstoffe zu vergleichen (Tab. II).

Der Eintritt einer zweiten Alkylgruppe bewirkt eine Erhöhung des Wertes [M], die in alkoholischer Lösung beträchtlicher ist, als in Chloroformlösung, ja, in einem Fall — beim Dibenzyl-d-Butyl-Thioharnstoff, sinkt sogar der Wert [M] in Chloroform unter den für die Monobenzylverbindung in demselben Lösungsmittel beobachteten.

Tabelle II.

	$[M]_{D^{20}}$ in Alkohol	$[M]_{D^{20}}$ in $CHCl_3$
Methyl-d-Butyl-Thioharnstoff	+ 44,6°	+ 43,2°
Dimethyl-d-Butyl-Thioharnstoff	+ 108,0°	+ 72,6°
Aethyl-d-Butyl-Thioharnstoff	+ 40,2°	+ 40,2°
Diäthyl-d-Butyl-Thioharnstoff	+ 66,0°	+ 51,8°
Isobutyl-d-Butyl-Thioharnstoff	+ 36,8°	+ 43,6°
Diisobutyl-d-Butyl-Thioharnstoff	+ 68,8°	+ 49,6°
Isoamyl-d-Butyl-Thioharnstoff	+ 42,4°	+ 40,4°
Diisoamyl-d-Butyl-Thioharnstoff	+ 84,8°	+ 60,8°
Benzyl-d-Butyl-Thioharnstoff	+ 43,6°	+ 38,0°
Dibenzyl-d-Butyl-Thioharnstoff	+ 56,0°	+ 30,2°
Benzyl-d-Butyl-Harnstoff	+ 35,2°	+ 32,4°
Dibenzyl-d-Butyl-Harnstoff	+ 52,4°	+ 48,4°

Wie Tab. III zeigt, ist bei den Dibutyl-Thioharnstoffen, wenigstens in alkoholischer Lösung, die Regelmäßigkeit zu beobachten, daß bei den beiden Thioharnstoffen [M] am größten ist, welche das Stickstoffatom an einem primär gebundenen C-Atom stehen haben, danach kommt der Thioharnstoff, mit sekundär und zuletzt der mit tertiär gebundenem Kohlenstoffatom.

Tabelle III.

	$[M]_{D^{20}}$ in Alkohol	$[M]_{D^{20}}$ in $CHCl_3$
Norm.-d-Butyl-Thioharnstoff	+ 36,8°	+ 36,8°
Isobutyl-d-Butyl-Thioharnstoff	+ 36,8°	+ 43,6°
r.d. Dibutyl-Thioharnstoff	+ 32,8°	+ 31,8°
tert. Butyl-d-Butyl-Thioharnstoff	+ 28,8°	+ 35,6°

Auch der Vergleich der Thioharnstoffe mit den entsprechenden Sauerstoffverbindungen ist interessant. Wir beobachteten (Tab. IV), daß regelmäßig die Sauerstoffverbindung einen niedrigeren Wert für [M] aufweist, als die entsprechende Schwefelverbindung; eine Ausnahme von dieser Regel macht nur der Dibenzyl-d-Butyl-Thioharnstoff, der auch schon bei der oben festgestellten Regelmäßigkeit sich abnorm verhielt. Jedoch trifft in diesem Falle die Regel für die Alkohollösung zu. Von dem in alkoholischer Lösung bestimmten Werten macht auch nur einer eine Ausnahme, der für den r.d. Dibutyl-Harnstoff beobachtete Wert.

(Fortsetzung folgt.)

Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage z. Z. 4100 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv“ entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

DIE UMSCHAU

BERICHTET ÜBER DIE FORTSCHRITTE HAUPTSÄCHLICH DER WISSENSCHAFT UND TECHNIK, IN ZWEITER LINIE DER LITERATUR UND KUNST.

Jährlich 52 Nummern. Illustriert. 12

»Die Umschau« zählt nur die hervorragendsten Fachmänner zu ihren Mitarbeitern.

Prospekt gratis durch jede Buchhandlung, sowie den Verlag H. Bechhold, Frankfurt a. M., Neue Kräme 19/21.

Brockhaus' Konversations-Lexikon.

Vierzehnte vollständig neubearbeitete Auflage. Neue revidierte Jubiläumsausgabe. F. A. Brockhaus in Leipzig, Berlin und Wien. 1903.

Das wiederholt an dieser Stelle besprochene Werk liegt nunmehr vollständig — von A bis Z — vor, und man kann mit gutem Gewissen bestätigen, daß es in vollem Umfange gehalten, was es schon beim Erscheinen des ersten Bandes versprochen hat: ein Ratgeber in allen Dingen zu sein, welche dem Menschen im Leben begegnen. Die prachtvolle Ausstattung macht das Werk zur Zierde jeder Hausbibliothek.

Diese Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften (in der Regel monatlich einmal) in einem jährlichen Umfange von 40 bis 50 Bogen. Ladenpreis für den Jahrgang Mk. 12,– .

Alle Beiträge für das „**Archiv**“ sind an die

Archiv-Redaktion

Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. *E. Schmidt* in Marburg (Hessen) oder Herrn Geh. Med.-Rat Professor Dr. *H. Beckurts* in Braunschweig, alle die Anzeigen u. s. w., überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an den

Deutschen Apotheker-Verein

Berlin C. 2, Neue Friedrichstr. 43

einzusenden.

Die direkten Steuern
in Preussen
für den Gebrauch der Apotheker bearbeitet.

Enthaltend:

Einkommensteuer

nebst

Anleitung zur Selbsteinschätzung.

Ergänzungssteuer, Gewerbe- und Betriebssteuer, Grund- und Gebäudesteuer, Gemeindesteuern.

Mit ausführlichem Sachregister.

Herausgegeben vom

Deutschen Apotheker-Verein Berlin C. 2.

Preis Mark 1,60 (portofrei).

Signirapparat

allein. Erfindung des Pharmazeut.
J. Pospisil, Stefanau-Olmütz.
Unbezahlbar zum vorschriftsmässigen Signiren der Standgefässe, Schubladen, Preisnotiren etc. liefert schöne, dauerhafte Schilder in allen vorkommenden Grössen in schwarzer, rother und weisser Schrift. **Muster gratis.** Andere Signirapparate sind Nachahmungen [3

Extr. Filicis Ph. G. IV.

Frisch bereitet.
Dr. Weppen & Lüders,
Blankenburg a. Harz. [5

[6

Einbanddecken

zum
Archiv der Pharmazie
von 1891 bis 1903
in guter Ausführung, Kaliko-Bezug mit vorgedrucktem Titel und Rückentitel in Goldschrift. — **Preis 70 Pf.**

von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

sämmtlicher Gefässe u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch

Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefässe.

Specialität: Einrichtung v. Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franco [4

Dieser Nummer liegt ein Prospekt der Meteor-Kontrollkassen-Fabrik von Hermann Carius, Würzburg bei.

Druck von Denter & Nicolas, Berlin C., Neue Friedrichstrasse 43.

ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 242. Heft 2.

BERLIN.
Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.
1904.

Ausgegeben den 5. März 1904.

INHALT.

Seite

W. Urban, Ueber alkylierte d-Butyl-Thioharnstoffe und -Harnstoffe (Schluß) 81

H. Thoms und **A. Biltz,** Ueber Derivate des Safrols und seine Beziehungen zu den Phenoläthern Eugenol und Asaron 85

H. Thoms, Ueber das Verhalten der Phenoläther bei der Zinkstaubdestillation 95

R. Beckstroem, Ueber einige Derivate des Asarons 98

A. Tschirch und **L. Reutter,** Ueber den Mastix 104

Dieselben, Ueber einige in carthaginiensischen Sarkophagen gefundene Harze 111

Dieselben, Ueber das Caricari-Elemi 117

J. Katz, Die quantitative Bestimmung des Phosphors im Phosphoröl und ähnlichen Präparaten 121

J. Weirich und **G. Ortlieb,** Ueber den quantitativen Nachweis einer organischen Phosphorverbindung in Traubenkernen und Naturweinen 138

E. Rupp, Ueber volumetrische und gravimetrische Platinbestimmungen 143

G. Korndörfer, Ueber den Bromschwefel 156

Eingegangene Beiträge.

J. Prescher, Borsäure in Nahrungsmitteln.

E. Schmidt, Zur Kenntnis der Rhamnoside.

N. Waliaschko, Ueber das Robinin, ein Rhamnosid der Blüten von Robinia pseudacacia.

G. F. Bergh, Ueber die Alkaloide der perennierenden Lupine.

O. Keller, Ueber das Damascenin.

(Geschlossen den 26. II. 1904.)

von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

sämmtlicher Gefässe u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch

Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefässe.

Specialität: Einrichtung v. Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franco. [4

Tabelle IV.

	$[M]_{D^{20}}$ in Alkohol	$[M]_{D^{20}}$ $CHCl_3$
d. Butyl-Thioharnstoff	+ 29,21°	+ 33,92°
d. Butyl-Harnstoff	+ 28,0°	+ 32,0°
Propyl-d-Butyl-Thioharnstoff	+ 40,6°	+ 41,4°
Propyl-d-Butyl-Harnstoff	+ 36,8°	+ 33,6°
Isopropyl-d-Butyl-Thioharnstoff	+ 36,8°	+ 34,6°
Isopropyl-d-Butyl-Harnstoff	+ 34,4°	+ 33,2°
d.d. Dibutyl-Thioharnstoff	+ 73,6°	+ 69,2°
d.d. Dibutyl-Harnstoff	+ 71,2°	+ 67,6°
r.d. Dibutyl-Thioharnstoff	+ 31,2°	+ 32,8°
r.d. Dibutyl-Harnstoff	+ 42,4°	+ 30,8°
n.d. Dibutyl-Thioharnstoff	+ 36,8°	+ 36,8°
n.d. Dibutyl-Harnstoff	+ 32,4°	+ 32,4°
Benzyl-d-Butyl-Thioharnstoff	+ 43,6°	+ 38,0°
Benzyl-d-Butyl-Harnstoff	+ 35,2°	+ 32,2°
Dibenzyl-d-Butyl-Thioharnstoff	+ 56,0°	+ 30,2°
Dibenzyl-d-Butyl-Harnstoff	+ 52,4°	+ 48,4°
Diisobutyl-d-Butyl-Thioharnstoff	+ 68,8°	+ 49,6°
Diisobutyl-d-Butyl-Harnstoff	+ 55,2°	+ 46,8°
Phenyl-d-Butyl-Thioharnstoff	+ 65,8°	+ 78,4°
Phenyl-d-Butyl-Harnstoff	+ 46,4°	+ 53,2°

Beim Vergleich des Propyl-d-Butyl-Thioharnstoffs mit der Allylverbindung sehen wir, daß letzterer Thioharnstoff ein niedrigeres Drehungsvermögen besitzt als ersterer, obwohl er, bei einer gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe eine Doppelbindung in dieser aufweist, während jener nur einfache Kohlenstoffbindung enthält[1]).

Die Wirkung des Ringschlusses läßt sich an den nachstehenden Zahlen studieren. (Tab. V.)

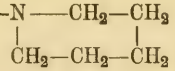
Während die Werte für [M] bei den zwei ψ-Thioharnstoffen nur um ca. 6% und 3% differieren, bei einer gleichzeitigen Differenz der Werte R von ca. 20%, beträgt der Unterschied zwischen den Werten

[1]) Es spricht diese Beobachtung für die Richtigkeit der von Rupe (l. c.) aufgestellten Gesetzmäßigkeit, daß in der γ-δ-Stellung der Eintritt einer Doppelbindung eine Verminderung des Rotationsvermögens bedingt.
J. Gadamer.

Tabelle V.

	R	$[M]_{D^{20}}$ in Alkohol	$[M]_{D^{20}}$ in $CHCl_3$
Allyl-d-Butyl-Th.H.	115,19	+ 36,2°	+ 35,0°
Brompropylen-d.B.-ψ-Th.H. . . .	194,1	+ 55,6°	+ 52,4°
Jodpropylen-d.B.-ψ-Th.H	241,0	+ 59,2°	+ 54,0°
Isoamyl-d.B.Th.H.	145,1	+ 42,4°	+ 40,4°
Pentamethylen-d.B.Th.H.	143,22	+ 128,4°	+ 78,8°

[M] bei dem Thioharnstoff und der Jodbase ca. 40% und 35%, die Werte R differieren jedoch nur um 50%, und bei dem Thioharnstoff und der Brombase betragen die Differenzen für [M] ca. 36% und 33%, für R ca. 60%. Das erhöhte relative Gewicht R kann demnach nicht die einzige Ursache der Steigerung von [M] sein, sondern der eingetretene Ringschluß muß dabei eine Rolle gespielt haben. In erhöhtem Maße tritt dies bei den beiden anderen Thioharnstoffen hervor; bei fast gleichem R sind bei dem Thioharnstoff mit ringförmigen Radikal



die Werte für [M] dreimal resp. doppelt so groß als für den mit dem aliphatischen Radikal —N—CH_2—CH_2—CH(CH_3)(CH_3).

An den mit aromatischen Basen — soweit sie die Amingruppe nicht in der Seitenkette substituiert haben — dargestellten Körpern ist folgende Regelmäßigkeit zu beobachten: (Tab. VI.)

Tabelle VI.

	$[M]_{D^{20}}$ in Alkohol	$[M]_{D^{20}}$ in $CHCl_3$
Phenyl-d-Butyl-Thioharnstoff	+ 65,8°	+ 78,4°
Pentamethylen-d-Butyl-Thioharnstoff	+ 128,4°	+ 78,8°
α-Naphthyl-d-Butyl-Thioharnstoff	+ 64,4°	+ 48,4°
Tetrahydrochinolyl-d-Butyl-Thioharnstoff . . .	+ 128,0°	+ 89,6°
β-Naphthyl-d-Butyl-Thioharnstoff	+ 67,6°	+ 77,6°
Tetrahydroisochinolyl-d-Butyl-Thioharnstoff . .	+ 99,2°	+ 66,4°

Wir haben drei Paare von Körpern, welche aus ähnlich konstituierten Basen dargestellt sind, nur ist bei einem Thioharnstoff jedes Paares der Stickstoff der Base am Kern substituiert, während

er bei dem zweiten Körper ein Bestandteil des Kernes selbst ist. Die Werte für [M] sind bei den erstgenannten Thioharnstoffen in der Regel niedriger, als für die letzteren, was besonders bei den in alkoholischer Lösung bestimmten Werten hervortritt. Der in Chloroformlösung für die β-Naphthylverbindung ermittelte Wert [M], der ja auch ausnahmsweise, wie schon erwähnt, größer als der in alkoholischer Lösung bestimmte Wert ist, bildet auch hier wieder eine Ausnahme.

Diese Regelmäßigkeit ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß Anilin und die beiden Naphthylamine primäre, die drei anderen aber sekundäre Basen sind; dann würde diese Regelmäßigkeit gleich sein der bei den mono- und dialkylierten Körpern, und letztere würde nur ein besonderer Fall der ersteren sein.

Daß weniger das relative Gewicht, als sonstige Eigenschaften bestimmend sind für das Drehungsvermögen, geht auch hervor aus dem Vergleiche der isomeren Körper Propyl- und Isopropyl-Butyl-Thioharnstoff, n. Butyl-, r. sec. Butyl- und Isobutyl-d-Butyl-Thioharnstoff (Tab. I), sowie der homologen Körper. (Tab. VII.)

Tabelle VII.

Homologe Reihe $C_nH_{2n+2}N_2S$ Differenz CH_2	$[M]_{D^{20}}$ in Alkoh.	in $CHCl_3$	Homologe Reihe $C_nH_{2n+2}N_2S$ Differenz C_2H_4	$[M]_{D^{20}}$ in Alkoh.	in $CHCl_3$
Methyl-d.B.Th.H. . . .	+44,6°	+43,2°	d. Butyl-Thioharnstoff	+29,2°	+33,9°
Aethyl-d.B.Th.H. . . .	+40,2°	+40,2°	Dimethyl-d.B.Th.H. . .	+108°	+72,6°
n. Propyl-d.B.Th.H. . .	+40,6°	+40,4°	Diäthyl-d.B.Th.H. . . .	+66°	+51,8°
n. Butyl-d.B.Th.H. . . .	+36,8°	+36,8°			
Isopropyl-d.B.Th.H. . .	+36,8°	+34,6°			
Isobutyl-d.B.Th.H. . . .	+36,8°	+43,6°			
Isoamyl-d.B.Th.H. . . .	+42,4°	+40,4°			

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich ist, läßt sich hinsichtlich des Drehungsvermögens homologer Körper gar keine Regelmäßigkeit erkennen.

Bestätigt wurde die schon von Gadamer[1]) gemachte Beobachtung, daß die optische Wirkung zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome, die in einem Molekül vereinigt sind, nicht gleich ist der Summe der Rotationswirkung der Einzelatome. Wenn wir den r.d. Dibutyl-Thioharnstoff mit dem d.d. Dibutyl-Thioharnstoff und den r.d. Dibutyl-Harnstoff mit dem d.d. Dibutyl-Harnstoff vergleichen (Tab. VIII), so sehen wir, daß [M] für die d.d. Verbindungen keineswegs doppelt so groß ist als für die r.d. Verbindungen.

[1]) Arch. d. Pharm. 1899, S. 101; 1901, S. 200.

Tabelle VIII.

	$[M]_{D^{20}}$ in Alkohol	$[M]_{D^{20}}$ in $CHCl_3$
d.d. Dibutyl-Thioharnstoff	+71,2°	+67,6°
r.d. Dibutyl-Thioharnstoff	+42,4°	+30,8°
d.d. Dibutyl-Harnstoff	+73,6°	+69,2°
r.d. Dibutyl-Harnstoff	+31,2°	+32,8°

In der alkoholischen Lösung ist [M] für den d.d. Dibutyl-Thioharnstoff weniger als doppelt so groß, in den drei anderen Fällen ist [M] für die d.d. Verbindungen mehr als doppelt so groß als für die r.d. Verbindung.

Betrachten wir die gewonnenen Resultate an der Hand der im Eingang dieser Arbeit festgestellten fünf Sätze, so sehen wir:

1. Für das Drehungsvermögen isomerer Körper läßt sich keine Regel aufstellen.

2. Bei homologen Körpern ist eine Regelmäßigkeit der Ab- oder Zunahme der Rotation ebenfalls nicht zu erkennen.

3. Die Regel von der Erhöhung des Drehungsvermögens durch Ringschluß trifft in den beobachteten Fällen zu; für den Eintritt einer Doppelbindung bestätigte sie sich in dem einen beobachteten Falle nicht. (Vgl. Hans Rupe l. c.)

Tabelle IX.

Thioharnstoffe	Schmelzpunkte		Harnstoffe
d-Butyl-Thioharnstoff	137°	166°	d. Butyl-Harnstoff
Methyl-d-Butyl-Thioharnstoff	83,5°		
Aethyl-d-Butyl-Thioharnstoff	67,0°	92°	Aethyl-d-Butyl-Harnstoff
Propyl-d-Butyl-Thioharnstoff	53,0°	80°	Propyl-d-Butyl-Harnstoff
n-Butyl-d-Butyl-Thioharnstoff	32,0°	47°	n. Butyl-d-Butyl-Harnstoff
Dimethyl-d-B.Th.H.	54,0°		
Diäthyl-d-Buthyl-Thioharnst.	60,5°		
r. Butyl-d-Butyl-Thioharnstoff	103°	132°	r. Butyl-d-Butyl-Harnstoff
d.d. Dibutyl-Thioharnstoff . .	110°	124°	d.d. Dibutyl-Harnstoff
Isobutyl-d-Butyl-Thioharnst.	51°,		
Diisobutyl-d-B.Th.H.	33°	84°	Diisobutyl-d-Butyl-Harnstoff
Isopropyl-d-B.Th.H.	112,5°	134°	Isopropyl-d-Butyl-Harnstoff
Isoamyl-d-Butyl-Thioharnstoff	44°		
Diisoamyl-d-B.Th.H.	flüssig		
Phenyl-d-Butyl-Thioharnstoff	88°	150°	Phenyl-d-Butyl-Harnstoff
Benzyl-d-Butyl-Thioharnstoff	58°	105°	Benzyl-d-Butyl-Harnstoff
Dibenzyl-d-Butyl-Thioharnst.	56°	69°	Dibenzyl-d-Butyl-Harnstoff

4. Die Regel, daß die optischen Wirkungen zwei asymmetrischen Kohlenstoffatome im Molekül sich summieren, bestätigte sich nicht.

5. Auch die Guye'sche Hypothese bestätigte sich nicht. Wenn auch in den Fällen, die auf Tabelle II und III zusammengestellt sind, eine Erhöhung von [M] gleichzeitig mit einer Erhöhung von R eintritt, was ja für jene Hypothese sprechen würde, so geht doch aus der Betrachtung der übrigen Fälle hervor, daß es sich dabei um eine zufällige Erscheinung handelt, das Drehungsvermögen ist nicht abhängig von dem relativen Gewicht der mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Atomgruppen sondern von deren Struktur und sonstigen, insbesondere chemischen Eigenschaften.

Zum Schluß möchte ich noch darauf aufmerksam machen, wie bei den untersuchten Körpern eine andere physikalische Regelmäßigkeit, die allerdings bekannt ist, sich bestätigt. Wie aus der Tabelle IX zu ersehen ist, ist der Schmelzpunkt der monoalkylsubstituierten Körper stets höher als der der dialkylsubstituierten, und der Schmelzpunkt der Harnstoffe stets höher als der der entsprechenden Thioharnstoffe.

Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.

Mitgeteilt von H. Thoms.

Ueber Derivate des Safrols und seine Beziehungen zu den Phenoläthern Eugenol und Asaron.

Von H. Thoms und A. Biltz.

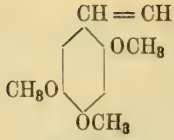
(Eingegangen den 30. XII. 1903.)

Die Arbeiten des einen von uns (Th.), die er teils allein, teils mit einigen seiner Schüler über Phenoläther[1]) veröffentlicht hat, betreffen vorzugsweise das Studium des Verhaltens von Salpetersäure gegen die hydrierten Phenoläther: Asaron, Eugenol, Apiol, Myristicin und führten zur endgültigen Feststellung der Konstitution des Apiols und des Myristicins.

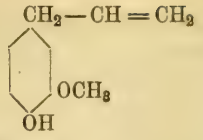
Die Konstitutionsformeln der genannten Phenoläther lassen sich demnach durch die folgenden Bilder charakterisieren:

---

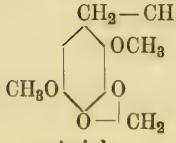
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 36, 854; 36, 1714; 36, 3446; 36, 3451 (1903).



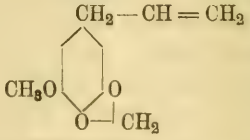
Asaron



Eugenol



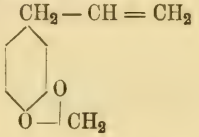
Apiol



Myristicin.

In diese Reihe der Phenoläther gehört auch das Safrol, dessen Untersuchung nach der erwähnten Richtung hin noch ausstand und von uns neuerdings vorgenommen wurde.

Das Safrol ist den Arbeiten Eykman's[1]) zufolge als ein (1)-Allyl-(3, 4)-Methylendioxybenzol



aufzufassen.

Als Ausgangsmaterial für unsere Arbeiten diente das Dihydrosafrol, welches nach dem von Ciamician und Silber[2]) angegebenen Verfahren dargestellt wurde durch Umlagerung von Safrol und Hydrierung des so erhaltenen Isosafrols.

Nitrodihydrosafrol.

10 g Dihydrosafrol wurden in 50 g Eisessig gelöst und allmählich mit 9 g einer 45%igen Salpetersäure versetzt. Durch Erwärmen auf etwa 60° im Wasserbade wurde die Reaktion eingeleitet. Die tief braunrote Lösung wurde nach 1—2 Minuten in dünnem Strahle auf Eis gegossen. Unter beständigem Rühren erstarrte das anfangs ölig abgeschiedene Nitroprodukt. Es wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und bildet dann glänzende gelbe Blättchen oder Prismen vom F.-P. 36°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es sehr leicht löslich, etwas weniger in Petroläther, kaum in siedendem Wasser. Der Körper ist mit Wasserdampf flüchtig. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit blutroter Farbe. Die Analyse ergab die Bildung eines Mononitrokörpers.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 22, 2748 (1889).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 23, 1159 (1890).

1. 0,1425 g gaben 0,2991 g CO_2 und 0,0692 g H_2O.
2. 0,1724 g gaben 10,6 ccm N bei 766 mm und 22°.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_4N$:		Gefunden: 1.	2.
C	57,38 %	57,24 %	—
H	5,30 „	5,43 „	—
N	6,71 „	—	7,05 %.

Aufspaltung der Methylendioxygruppe.

Die Aufspaltung der Methylendioxygruppe im Nitrodihydrosafrol mit Salzsäure unter Druck nach dem Verfahren von Fittig und Remsen[1]) gelang nicht, trotz mehrfacher, auch modifizierter Versuche. Dagegen erwies sich das von Gattermann[2]) für die Verseifung von Phenoläthern empfohlene wasserfreie Aluminiumchlorid als ein ausgezeichnetes Mittel zur Aufspaltung der Methylendioxygruppe. Es wurde in der Weise verfahren, daß zu einer Lösung von 5 g des Nitrokörpers in 20 ccm frisch destilliertem Schwefelkohlenstoff allmählich 15 g fein pulverisiertes $AlCl_3$ zugegeben wurden. Die Lösung färbte sich sofort tief rot, und der Schwefelkohlenstoff kam ins Sieden, worin er noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erhalten wurde. Nach dem Entfernen des Schwefelkohlenstoffes wurde der Rückstand mit Wasser behandelt und die dabei durch Zerlegung des überschüssigen $AlCl_3$ auftretende starke Wärmeentwickelung durch Kühlen gedämpft. Da das in der salzsauren Lösung abgeschiedene Nitrophenol nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, wurde es mit Aether aufgenommen, diesem wieder durch Sodalösung entzogen und nun wieder mit Salzsäure abgeschieden. Es wurden endlich 4,2 g einer strahlig-krystallinischen Masse erhalten, deren ursprünglich gelbgrünliche Farbe allmählich in eine schmutzig braune überging unter Abscheidung öliger Produkte. Von diesen war der Körper kaum zu trennen, so daß seine Reindarstellung erheblichen Schwierigkeiten begegnete, zumal sich auch aus scheinbar reinen Krystallen jenes Oel stets von neuem ausschied, auch beim Aufbewahren im Exsiccator. Der Körper ist äußerst leicht löslich in Wasser und organischen Solventien außer Ligroin und Petroläther, mit deren Hilfe er jedoch aus seinen Lösungen nicht abgeschieden werden konnte. Selbst mit überhitztem Wasserdampf ist er nicht flüchtig, beim Erhitzen in wässeriger Lösung tritt Verschmierung ein. Zur Analyse wurden Krystalle benutzt, die durch Ausfrieren der kaltgesättigten wässerigen Lösung erhalten und von den öligen Bestandteilen mechanisch befreit waren. Der F.-P. lag bei 73°.

[1]) Ann. Chem. 159, 142; 168, 96.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 25, 3531 (1892).

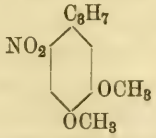
1. 0,1350 g gaben 0,2649 g CO_2 und 0,0737 g H_2O.
2. 0,1486 „ „ 0,2934 „ „ „ 0,0810 „ „
3. 0,1423 „ „ 8,6 ccm N bei 761 mm und 19°.

Berechnet für $C_6H_2\begin{cases}C_3H_7\\(OH)_2\\NO_2\end{cases}$:		Gefunden: 1.	2.	3.
C	54,78 %	53,52 %	53,85 %	—
H	5,57 „	6,10 „	6,09 „	—
N	7,10 „	—	—	6,98 %.

Die ungenauen Zahlen zeigen immerhin, daß eine Spaltung der Methylendioxygruppe unter Freiwerden der beiden OH-Gruppen eingetreten ist.

Methylierung der OH-Gruppen.

Diese wurde nach dem Ullmann'schen Verfahren[1]) bewirkt. 4 g des Nitrophenoles wurden in das Natriumsalz übergeführt und dieses in einem weiten Reagensglase mit 6 ccm Toluol und 10 g Dimethylsulfat versetzt. Das Ganze wurde im Paraffinbade unter häufigem Rühren vier Stunden lang auf 110° gehalten und das Reaktionsprodukt auf dem Wasserbade zur Zersetzung des überschüssigen Dimethylsulfates mit Natronlauge behandelt. Aus der nach dem Erkalten abgeschiedenen Masse ließen sich durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol gelbe Blättchen vom F.-P. 81° erhalten. Dieser Körper erwies sich durch Schmelzpunktprobe und Analyse als identisch mit dem von Thoms und Zernik[2]) beschriebenen

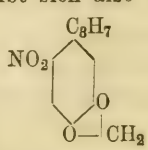


Nitrodihydromethyleugenol.

0,1394 g gaben 0,2995 g CO_2 und 0,0842 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{15}O_4N$:		Gefunden:
C	58,62 %	58,59 %
H	6,71 „	6,76 „.

Durch die Ueberführung des Nitrodihydrosafrols in das Nitrodihydromethyleugenol ergibt sich also für ersteres die Konstitution:



[1]) Ann. Chem. 327, 104.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 36, 860 (1903).

Amidodihydrosafrol.

10 g Nitrokörper wurden mittels Aluminiumamalgam[1]) reduziert. Die nach Beendigung der Reduktion durch Absaugen erhaltene alkoholische Lösung wurde mit 8 ccm einer 25%igen Salzsäure versetzt und eingedampft. Das Chlorhydrat der Base schied sich in dunkelbraunen Nadeln ab, welche mehrmals mit Essigäther ausgewaschen wurden. Aus einer heißen wässerigen Lösung des Chlorhydrates wurde mittels Soda die Base abgeschieden, deren Reinigung am besten durch Destillation unter vermindertem Druck gelang. Es ging bei 156° (11,5 mm) bezw. 154,5° (9,5 mm) ein träge flüssiges, farbloses, in dicker Schicht schwach gelblich scheinendes Oel über, welches in der Kälte erstarrte. Aus eiskaltem, verdünntem Alkohol wurden weiße Nadeln vom F.-P. 24° erhalten, die wenig luftbeständig waren und schon beim Trocknen eine violettbraune Farbe annahmen.

1. 0,1509 g gaben 0,3708 g CO_2 und 0,1001 g H_2O.
2. 0,1596 „ „ 0,3888 „ „ „ 0,1062 „ „

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_2N$:	Gefunden: 1.	2.
C 66,98 %	66,86 %	66,44 %
H 7,31 „	7,42 „	7,44 „.

Das Chlorhydrat der Base wurde am vorteilhaftesten erhalten durch Versetzen einer alkoholischen Lösung der Base mit verdünnter Salzsäure. Es wurden schöne weiße Nadeln gebildet, die sich bei 181° zu bräunen beginnen und über 200° vollständig zersetzt und geschmolzen sind. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung sowohl des Chlorhydrats wie der freien Base dunkelweinrot.

0,2607 g gaben 0,1731 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2NCl$:	Gefunden:
Cl 16,45 %	16,42 %.

Das Acetylderivat wurde nach Pawlewski's Vorschrift[2]) mittels Thioessigsäure erhalten. Es krystallisierte aus Alkohol in seidenweichen, schneeweißen Nadeln vom F.-P. 171,5°.

0,1218 g gaben 0,2907 g CO_2 und 0,0753 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{15}O_3N$:	Gefunden:
C 65,11 %	65,09 %
H 6,83 „	6,92 „.

Auch eine Benzoylverbindung wurde dargestellt und aus Alkohol krystallisiert erhalten in langen weißen Nadeln vom F.-P. 151°. Diese färbten sich allmählich schwach rot, welche Er-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 2, 54, 54.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 111 (1902).

scheinung auch das Chlorhydrat zeigte, während die Acetylverbindung weiß blieb.

0,1495 g gaben 0,3948 g CO_2 und 0,0850 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{17}O_3N$:		Gefunden:
C	72,04%	72,02%
H	6,05 „	6,36 „.

Um die Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen, wurden 5 g des Amines in 400 ccm Wasser, 50 ccm verdünnter Schwefelsäure und 5 g konzentrierter Schwefelsäure bei einer Temperatur von 5° mit 2,2 g Natriumnitrit diazotiert. Die Lösung wurde 24 Stunden im Eisschrank belassen und dann vorsichtig mit Soda neutralisiert. Durch die nun wieder schwach angesäuerte Flüssigkeit wurde Wasserdampf geleitet. In der Vorlage schieden sich unreine Krystalle ab, die isoliert und von neuem einer Dampfdestillation unterworfen wurden. Das übergegangene Phenol ließ sich aus Wasser krystallisieren und bildet feine weiße Nadeln vom F.-P. 71—72°. Mit der Zeit färbten sich diese bräunlich. Eisenchlorid bewirkt in einer wässerigen Lösung zunächst eine Trübung, dann Braunfärbung.

0,1097 g gaben 0,2675 g CO_2 und 0,0669 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3$:		Gefunden:
C	66,63%	66,50%
H	6,71 „	6,82 „.

Dinitrodihydrosafrol.

Zu 30 g rauchender, auf — 20° abgekühlter Salpetersäure wurden unter Rühren 5 g Nitrodihydrosafrol langsam zugegeben. Durch Eingießen in Eiswasser schied sich die Dinitroverbindung ab. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol wurden gelbe Blättchen vom F.-P. 121° erhalten, die sich am Licht leicht bräunen.

1. 0,1560 g gaben 0,2705 g CO_2 und 0,0573 g H_2O.
2. 0,1549 g gaben 15,4 ccm N bei 758 mm und 22°.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6N_2$:		Gefunden: 1.	2.
C	47,22%	47,29%	—
H	3,96 „	4,11 „	—
N	11,05 „	—	11,29%.

Eine dritte Nitrogruppe ließ sich in das Molekül nicht einführen, während dies beim Dihydromethyleugenol Thoms und Zernik[1]) gelang.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 36, 862 (1903).

Diamidodihydrosafrol.

Die Dinitroverbindung wurde in gleicher Weise reduziert wie die Mononitroverbindung. Auf Zusatz von Salzsäure zu der warmen alkoholischen Lösung der Base krystallisierte das Chlorhydrat aus. Das freie Diamin schied sich aus dessen heißer wässeriger Lösung durch Soda ab und wurde aus Wasser krystallisiert erhalten in Form langer weißer Nadeln, die sich an der Luft schwach bräunen. Der F.-P. liegt bei 72°. Salpetrige Säure scheidet aus der Lösung einen braunen Farbstoff ab, was auf Metastellung der Amidogruppen deutet.

0,1762 g gaben 0,3982 g CO_2 und 0,1168 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2N_2$:		Gefunden:
C	61,80%	61,63%
H	7,26 „	7,41 „.

Das Chlorhydrat bildet sich auf Zusatz von Salzsäure zu einer alkoholischen Lösung des Diamines in Form langer seidenweicher Nadeln, die bei 246° unter Zersetzung schmelzen und sich bald zart rosa färben. Die Chlorbestimmung ergab das Vorliegen eines Monochlorhydrates.

0,1837 g gaben 0,1162 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{15}O_2N_2Cl$:		Gefunden:
Cl	15,37%	15,64%.

Die Benzoylverbindung ließ sich gut darstellen. Sie bildet kleine, stark verfilzte, weiße Nadeln vom F.-P. 248°. Die Analyse zeigte den Eintritt von zwei Benzoylgruppen an.

0,1352 g gaben 0,3541 g CO_2 und 0,0709 g H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{22}O_4N_2$:		Gefunden:
C	71,60%	71,43%
H	5,51 „	5,86 „.

Die Herstellung einer Acetylverbindung bereitete dagegen Schwierigkeiten: Beim Umkrystallisieren trat offenbar eine Zersetzung ein, sodaß sich ein gut charakterisiertes Produkt nicht gewinnen ließ.

Nitroamidodihydrosafrol.

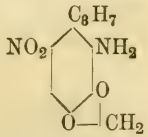
2 g Dinitrodihydrosafrol wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und mit 8 ccm starkem Ammoniak versetzt. Die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung wurde ¾ Stunde lang gekocht und dann von neuem mit Schwefelwasserstoff gesättigt, worauf nochmals ½ Stunde lang gekocht wurde. Diese Operation wurde im ganzen dreimal wiederholt.

Die Isolierung des Nitranilins wurde durch heiße Salzsäure bewirkt und durch darauffolgende Uebersättigung der salzsauren Lösung mit Ammoniak. Aus verdünntem Alkohol kam der Körper heraus in Gestalt schön rotorange gefärbter Blättchen vom F.-P. 76,5°.

1. 0,1370 g gaben 0,2694 g CO_2 und 0,0662 g H_2O.
2. 0,1112 g gaben 12,2 ccm N bei 765 mm und 20°.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4N_2$:		Gefunden: 1.	2.
C	53,53%	53,63%	—
H	5,39„	5,40„	—
N	12,53„	—	12,68%.

Zur Ermittelung der Stellung der Nitro- und Amidogruppe wurde eine kleine Menge des Nitranilins in siedendem Alkohol diazotiert. Aus dem Reaktionsgemisch konnte durch Destillation mit Wasserdampf ein Produkt erhalten werden, welches bei 36° schmolz und identisch war mit dem oben beschriebenen Nitrodihydrosafrol. Durch das Schwefelammonium war also die zu zweit eingetretene Nitrogruppe reduziert worden, und dem Nitroamidodihydrosafrol vom F.-P. 76,5° kommt demnach die folgende Konstitutionsformel zu:



Für unsere Zwecke war es nun wichtig, gerade die zuerst eingetretene Nitrogruppe zu reduzieren, und es wurden diesbezügliche Versuche angestellt. Limpricht[1]) hatte im o-p-Dinitrotoluol je nach den Temperaturverhältnissen die eine oder die andere Nitrogruppe durch Schwefelammonium reduzieren können. Das Dinitrodihydrosafrol gab jedoch, selbst bei einer Temperatur von —15°, stets nur dasselbe Nitranilin vom F.-P. 76,5°. Auch das von Anschütz und Heusler[2]) für partielle Reduktionen vorgeschlagene Zinnchlorür lieferte wieder dasselbe Nitranilin, so daß schließlich die Versuche aufgegeben wurden, auf einem solchen Wege die gewünschte Verbindung darzustellen.

Der aus dem Safrol dargestellte, mit dem Nitrodihydromethyleugenol identische Körper wurde im Laufe dieser Arbeit einer Ver-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 18, 1400 (1885).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2161 (1886); vergl. dazu Claus, Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1379 (1887).

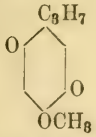
seifung mittels Aluminiumchlorid unterworfen. 5 g der Nitroverbindung, gelöst in 25 ccm Schwefelkohlenstoff, wurden mit 8 g $AlCl_3$ versetzt und 1 Stunde auf dem Wasserbade gekocht. Das entstandene Nitrophenol ließ sich durch Natriumkarbonat aufnehmen und, nach der Abscheidung durch Säure, durch Dampfdestillation reinigen. Die Ausbeute war nur gering, da ein großer Teil der angewandten Substanz nicht verseift worden war. Trotz aller Versuche gelang es nie, in einer Operation die Gesamtmenge des Nitrodihydromethyleugenols zu verseifen. Zusatz von mehr $AlCl_3$ oder weniger Schwefelkohlenstoff verbesserte zwar die Ausbeute, veranlaßte aber zugleich die Bildung verschmierter Produkte. Das Nitrophenol ließ sich aus Alkohol krystallisiert erhalten, und es zeigte sich, daß sich zwei Körper gebildet hatten: ein wasserfreier vom F.-P. 52° und ein wasserhaltiger vom F.-P. 78°, welcher im Exsiccator sein Wasser abgab und zu einem gelblich-grünen Oele zerfloß. Von dieser Verbindung wurde eine Gesamtanalyse gemacht; hierbei stellte sich das Vorhandensein noch einer Methoxylgruppe heraus. Eine Bestimmung des Krystallwassers wurde auch versucht, war jedoch mit Schwierigkeiten verbunden, da das entwässerte Oel an der Luft sehr schnell Wasser anzieht. Es konnte auf die Anwesenheit von 1 Mol. H_2O geschlossen werden. Zur Elementaranalyse und Methoxylbestimmung wurde lufttrockene Substanz verwendet.

1. 0,1563 g gaben 0,3009 g CO_2 und 0,0982 g H_2O.
2. 0,1628 „ „ 9,2 ccm N bei 756 mm und 22°.
3. 0,3270 „ „ 0,3164 g AgJ bei der Methoxylbestimmung.

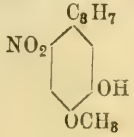
Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4N$:		Gefunden:	
	1.	2.	3.
C 52,36%	52,50%	—	—
H 6,59 „	7,02 „	—	—
N 6,12 „	—	6,40%	—
CH_3 7,1 „	—	—	6,19%.

Zur Ermittelung der relativen Stellung der OH- und OCH_3-Gruppen wurde die geringe vorhandene Menge des wasserfreien Körpers mit Jodäthyl im Einschmelzrohr bei 130° äthyliert. Es wurden strohgelbe Nadeln eines bei 60° schmelzenden Körpers erhalten (während der in gleicher Weise behandelte Körper vom F.-P. 78° solche vom F.-P. 76° bildete). Die Aethylverbindung wurde mit Aluminiumamalgam reduziert und das dadurch entstandene Amin bei 0° in einer Lösung von 20 ccm Wasser und 1 g konzentrierter Schwefelsäure mit 4 g Natriumdichromat zum Chinon oxydiert. Auf diesem Wege wurde

ein in gelben Blättchen krystallisierendes Chinon erhalten, das identisch war mit dem Chinon



vom F.-P. 111°[1]). Der Verbindung vom F.-P. 52° muß also die Formel



zugeschrieben werden.

Ergebnisse der vorliegenden Arbeit.

1. Durch Salpetersäure wird aus Dihydrosafrol ein Mononitrokörper gebildet, und zwar tritt die Nitrogruppe an derselben Stelle (6) substituierend ein, wie bei der Nitrierung von Piperonal und Dihydromethyleugenol.

Während auch ein Dinitroprodukt des Dihydrosafrols sich leicht bildet, ist die Einführung einer dritten Nitrogruppe in das Molekül des Dihydrosafrols nicht möglich. Es zeigt sich also hier ein normales Verhalten im Gegensatz zum Dihydromethyleugenol.

2. Als wertvolles Mittel zur bequemen Aufspaltung der Methylendioxygruppe reiht sich den bisherigen die Verwendung des Aluminiumchlorids an, besonders in Fällen, wo jene versagen oder nicht anwendbar sind, wie z. B. bei der Gegenwart von Nitrogruppen.

3. Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Nitrodihydromethyleugenol verläuft die Abspaltung von Methyl in zwei Richtungen unter Bildung der beiden isomeren hydroxyl- und methoxylhaltigen Körper.

4. Bei der partiellen Reduktion des Dinitrodihydrosafrols wird stets die zu zweit eingetretene Nitrogruppe angegriffen, obgleich diese als di-orthosubstituiert geschützt erscheint im Vergleich zur anderen.

5. Durch die Ueberführung des Nitrohydrosafrols in das Nitrodihydromethyleugenol einerseits und in das, aus dem Asaron erhältliche, (1) Propyl- (4) Methoxy- (3, 6) Benzochinon andererseits treten die verwandtschaftlichen Beziehungen der drei Phenoläther Safrol, Eugenol und Asaron klar zu Tage.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 36, 862 (1903).

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.

Mitgeteilt von H. Thoms.

Ueber das Verhalten der Phenoläther bei der Zinkstaubdestillation.

Von H. Thoms.

(Eingegangen den 30. XII. 1903.)

In einer Arbeit über das „rheinische Buchenholzteerkreosot" hat S. Marasse[1]) berichtet, daß bei der Zinkstaubdestillation des Kreosots das darin enthaltene Guajakol in Anisol überginge:

Marasse sagt in seiner Arbeit (S. 66): „Eine Bestätigung der Annahme, daß Zinkstaub auf die Methoxylgruppe (OCH_3) nicht einwirkt, verdanke ich einer Mitteilung des Herrn Dr. Graebe. Derselbe ließ Anisol über erhitzten Zinkstaub destillieren, ohne daß dasselbe angegriffen worden wäre."

E. Bamberger[2]) hat dann später experimentell bewiesen, daß Phenoläther unter den Bedingungen stark erhöhten Druckes und gesteigerter Temperatur in das entsprechende Phenol einerseits und einen Kohlenwasserstoff der Aethylenreihe andererseits im Sinne der Gleichung:

$$C_xH_y—O(C_nH_{2n+1}) = C_xH_y \cdot OH + C_nH_{2n}$$

zerfallen.

Nach Bamberger spaltet sich das Anisol, in ein Rohr eingeschlossen, bei 380—400° in Phenol und Aethylen:

$$2\,(C_6H_5—OCH_3) = 2\,C_6H_5OH + C_2H_4.$$

Die Angabe, daß Phenoläther wohl bei höherer Temperatur unter Druck, nicht aber bei der Zinkstaubdestillation zersetzt werden, hat sich in der Literatur[3]) bis auf den heutigen Tag erhalten. Vertrauend auf die Richtigkeit dieser Literaturangaben, glaubte ich das verschiedene Verhalten der Phenoläther einerseits und der freien Phenole

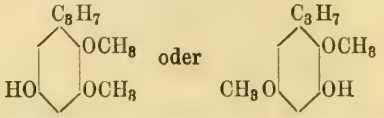
---

[1]) Annal. Chem. u. Pharm. 152, 59 und folgende (1869).

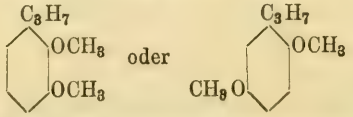
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1818 (1886).

[3]) Vrgl. Beilstein, III. Aufl., 2. Bd., S. 652 (1896) u. Richter-Anschütz, Chemie der Kohlenstoffverbindungen, IX. Aufl., 1901, S. 159.

andererseits gegenüber erhitztem Zinkstaub nutzbar machen zu können für Konstitutionsbestimmungen in der Gruppe der Phenoläther. Da nach Marasse Guajakol bei der Zinkstaubdestillation in Anisol übergehen soll, so durfte ich hoffen, eine ähnliche glatte Reaktion auch in der Apiolreihe sich vollziehen zu sehen. Bei der Hydrierung und gleichzeitigen Aufspaltung der Methylendioxygruppe im Isapiol entsteht nämlich ein Phenol, welchem Ciamician und Silber[1]) entweder die Konstitution



zuschrieben. Ich konnte unlängst dartun, daß der zweite Ausdruck der zutreffende ist[2]). Diese Beweisführung versuchte ich zunächst, indem ich das Phenol einer Zinkstaubdestillation unterwarf in der Erwartung, daß durch Abspaltung von Sauerstoff entweder



entstehen würden. Die Konstitution des einen oder anderen dieser Phenoläther zu beweisen, wäre dann nicht schwierig gewesen. Es zeigte sich jedoch, daß die erwartete glatte Reduktion nicht eintrat, sondern ein Gemenge verschiedener Körper gebildet wurde, die sich infolge der geringen Menge verfügbaren Materials nicht trennen und charakterisieren ließen.

Der negative Ausfall vorstehenden Versuches veranlaßte mich der Frage nachzugehen, ob Phenoläther bei der Zinkstaubdestillation überhaupt unverändert bleiben. Ich habe daher die Graebe'sche Arbeit wiederholt und das Anisol einer Zinkstaubdestillation unterworfen.

Es zeigte sich hierbei entgegen den Angaben der Literatur, daß das Anisol sehr wohl zersetzt wird, und zwar im Sinne der bereits von Bamberger angegebenen Formulierung.

Je 2,5 g Anisol wurden mit Zinkstaub gemischt und in einer Verbrennungsröhre der Destillation unterworfen. Insgesamt kamen 60 g Anisol zur Destillation.

Das Destillat wurde in Peligot'schen Röhren, die mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt waren, aufgefangen. An die zweite Peligot'sche

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 23, 1159; 23, 2283 (1890); 29, 1800 (1896).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 36, 1714 (1903).

Röhre war noch eine mit Brom beschickte Vorlage angeschlossen, um die eventuell entstehenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu binden. An Destillat wurden 20 g Flüssigkeit erhalten. Diese wurde mit Aether aufgenommen und mit 5%iger Kalilauge ausgeschüttelt, um etwa entstandenes Phenol auszuziehen.

Von der ätherischen, mit Kalilauge gewaschenen Lösung wurde der Aether abdestilliert und der Rückstand einer fraktionierten Destillation unterworfen. Der bis 100° übergehende Anteil bestand größtenteils aus Benzol (gegen 3 g), das durch Ueberführen in Nitrobenzol und Anilin und dann durch die Chlorkalkreaktion identifiziert werden konnte.

Die höhere Fraktion (gegen 10 ccm) bestand aus unzersetztem Anisol. Der Rückstand im Destillationskölbchen wurde mit Wasserdampf übergetrieben. Es wurden hierbei 2,5 g einer gut krystallisierenden, bei 71° schmelzenden Substanz erhalten, die als Diphenyl sich charakterisieren ließ.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

0,0993 g Substanz: 0,3396 g CO_2 und 0,0567 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{10}$:	Gefunden:
C 93,44%	93,27%
H 6,56 „	6,40 „.

Die alkalische Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Abdampfrückstand der ätherischen Lösung erstarrte krystallinisch; sein Gewicht betrug 3 g. Der Körper erwies sich als identisch mit Phenol. Zur Charakterisierung desselben wurde es benzoyliert. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren zeigte die Benzoylverbindung den Schmelzpunkt des Benzoylphenols (70°). Eine Mischprobe des Körpers mit Benzoylphenol zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

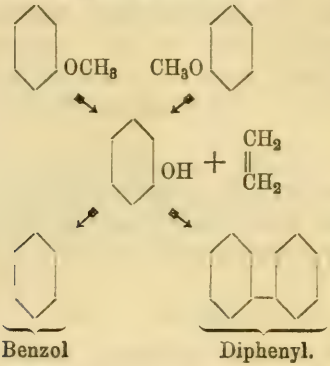
0,1407 g Substanz: 0,4051 g CO_2 und 0,0618 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{10}O_2$:	Gefunden:
C 78,74%	78,52%
H 5,09 „	4,92 „.

In der bromhaltigen Vorlage hatten sich Krystalle abgeschieden, die sich durch den Schmelzpunkt (89°) als p-Dibrombenzol erwiesen. Die Bildung dieses Körpers erklärt sich dadurch, daß kleine Anteile Benzoldämpfe nicht in den Peligot'schen Röhren zurückgehalten, sondern in die Bromvorlage übergegangen waren. Die Anwesenheit von Aethylenbromid in der letzteren wurde dadurch festgestellt, daß die Flüssigkeit mit schwacher Natronlauge behandelt, sodann das

restierende Oel im Scheidetrichter getrennt und mit alkoholischer Kalilauge erhitzt wurde. Das entstandene Acetylen, in eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung geleitet, gab sich an der Ausscheidung braunen Acetylenkupfers zu erkennen.

Die Zersetzung des Anisols bei der Zinkstaubdestillation läßt sich daher durch das Schema veranschaulichen:



Bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit hat mich mein Assistent, Herr Vogelsang, bestens unterstützt.

Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.

Mitgeteilt von H. Thoms.

Ueber einige Derivate des Asarons.

Von R. Beckstroem.

(Eingegangen den 30. XII. 1903.)

In einer Mitteilung der Untersuchungsergebnisse über die Bestandteile des Kalmusöles[1]) war die Vermutung ausgesprochen worden, daß der an Natriumbisulfit sich bindende Riechkörper des Kalmusöles wahrscheinlich ein Zwischenprodukt der Oxydation des Asarons zum Asarylaldehyd sei. Zur Herstellung des Riechkörpers wurde das Asaron daher verschiedenen Oxydationsversuchen unterworfen. Sie führten zwar nicht zu dem gewünschten Riechkörper; die gemachten Beobachtungen sowie einige Derivate des dabei erhaltenen Asarylaldehyds mögen jedoch im folgenden beschrieben werden.

[1]) H. Thoms und R. Beckstroem, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3187 (1902).

Oxydation des Asarons mit Kaliumpermanganat.

Die Oxydation des Asarons mit Kaliumpermanganat führte stets direkt zum Asarylaldehyd. Trotzdem Kaliumpermanganat in theoretischer, zur Bildung eines Glykols nötigen Menge unter den verschiedensten Versuchsbedingungen angewendet wurde, — es wurde in neutraler, auch zur Bindung entstehenden Kaliumhydroxyds mit Magnesiumsulfat versetzter Lösung bei gewöhnlicher Temperatur und bei 0°, sowie in verschiedenen Verdünnungsgraden gearbeitet —, stets bildete sich der Aldehyd neben unverändertem Asaron. Das Auftreten eines Zwischenproduktes, sei es eines Glykols oder Ketons, konnte nicht beobachtet werden.

Oxydation des Dihydroasarons mit Chromylchlorid.

Nach den Angaben von v. Miller und Rohde[1]) geht Propylbenzol durch Oxydation mit Chromylchlorid in Benzylmethylketon über, weshalb ich hoffte, durch dieselbe Reaktion aus dem Dihydroasaron, dem Propyltrimethoxybenzol, ein entsprechendes Keton, das Trimethoxybenzylmethylketon erhalten zu können.

Zu dem Zwecke versetzte ich eine Lösung von 10,0 g Dihydroasaron in 100,0 g Schwefelkohlenstoff allmählich unter Abkühlung mit einer Lösung von 14,35 g Chromylchlorid in 100,0 g Schwefelkohlenstoff und zersetzte die ausgeschiedene Verbindung nach dem Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff durch Eintragen in kaltes Wasser unter gleichzeitigem Zusatz von schwefliger Säure, um die abgespaltene Chromsäure zu zerstören. Es resultierte ein plastisches Harz, dessen ätherische Lösung ich zunächst mit Natriumbisulfit ausschüttelte, wodurch eine geringe Menge von Asarylaldehyd gewonnen wurde. Der Aldehyd wurde durch seinen Schmelzpunkt von 114° sowie dadurch identifiziert, daß ein inniges Gemisch mit reinem Asarylaldehyd keine Schmelzpunktsdepression zeigte.

Darauf wurde das Harz der Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen unterworfen. Das Destillat enthielt goldgelbe, vanillinartig riechende Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmp. 110,5° zeigten.

Die Analyse lieferte Werte, welche auf die Formel $C_{10}H_{12}O_3$ stimmten.

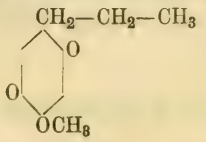
0,0997 g Substanz lieferten 0,2427 g CO_2 und 0,0614 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3$:	Gefunden:
C 66,62 %	66,39 %
H 6,72 „	6,89 „.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 23, 1070 (1890).

Die Analyse, der Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften des Körpers ließen vermuten, daß ich es mit dem von Ciamician und Silber[1]) zuerst durch Einwirkung von Salpetersäure auf Dihydroasaron dargestellten Chinon $C_{10}H_{12}O_3$ zu tun hatte. Es stellte sich heraus, daß der Körper mit dem Chinon tatsächlich identisch war. Ein Gemisch beider erlitt keine Schmelzpunktsdepression.

H. Thoms und J. Herzog[2]) haben die Bildung dieses Chinons durch Einwirkung von Salpetersäure auf Dihydroasaron näher beschrieben und seine Konstitution als 1-Propyl-4-Methoxy-2,5-Chinon



zweifellos festgestellt.

H. Thoms und F. Zernik[3]) erhielten dasselbe Chinon auch durch Einwirkung von Salpetersäure auf Dihydromethyleugenol, Reduktion der Nitroverbindung und Diazotieren des entstandenen Amins.

Aus dem Dihydroasaron bildet sich das Chinon also nicht nur durch Einwirkung von Salpetersäure, sondern auch durch Chromylchlorid. Es ist eine neue Bestätigung, daß durch Chromylchlorid aliphatische Seitenketten aromatischer Verbindungen unangegriffen bleiben können, dafür aber der Kern unter Bildung von Chinonen angegriffen wird.

Aus dem bei der Wasserdampfdestillation zurückbleibenden Harze, schieden sich bei längerem Stehen unter Wasser noch wiederholt geringe Mengen des Chinons ab. Die Ausbeute war jedoch im ganzen äußerst gering.

Einwirkung von Natriummethylat auf Dibromasaron.

Eine Lösung von 5 g Dibromasaron in wenig Methylalkohol wurde mit einer Lösung von 0,75 g Natrium in 20,0 g Methylalkohol versetzt und einige Tage beiseite gestellt. Nach dem Verdünnen mit wenig Wasser schieden sich bei starker Abkühlung Krystalle aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 77,5° zeigten. Es sind seidenglänzende, in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig leichtlösliche blätterige Nadeln, die bei längerem Stehen am Lichte grau, schließlich schwarz werden.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 23, 2294 (1890).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 36, 856 (1903).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 36, 859 (1903).

Die Analyse ergab Werte, welche auf die Formel $C_{10}H_{19}O_4Br$ stimmten.

0,1216 g Substanz lieferten 0,2174 g CO_2 und 0,0637 g H_2O.
0,1242 „ „ „ 0,0744 „ AgBr.

Berechnet für $C_{13}H_{19}O_4Br$:		Gefunden:
C	48,89%	48,76%
H	5,99 „	5,86 „
Br	25,06 „	25,49 „.

Es ist also durch die Einwirkung des Alkoholats auf Dibromasaron in der Kälte nur ein Br-Atom durch die Methoxylgruppe ersetzt. Da nach den Untersuchungen von K. Auwers und O. Müller[1]) in dem Isoeugenoldibromid sich das α-Brom-Atom durch lebhaftere Reaktionsfähigkeit auszeichnet und nur dieses durch Einwirkung von Alkoholaten in der Kälte substituiert wird, ist es anzunehmen, daß auch hier das α-Brom-Atom in Reaktion getreten ist und dem erhaltenen Körper die Formel $C_6H_3<^{(OCH_3)_3}_{CH\cdot OCH_3-CHBr-CH_3}$ zugeschrieben werden kann.

C. Hell[2]) und O. Wallach und F. J. Pond[3]) hatten gezeigt, daß Phenoläther, deren Propenyl-Seitenkette mit Brom gesättigt ist, durch Einwirkung von überschüssigem Natriumalkoholat in der Hitze Ketone mit der Seitenkette $-CO-CH_2-CH_3$ liefern. Ein derartiges Keton konnte aus dem Dibromasaron nicht erhalten werden. Es resultierte nach dieser Reaktion ein bei 176—177° unter 9,5 mm Druck siedendes dickes Oel, aus dem nach sehr langem Stehen eine geringe Menge von Krystallen (Schmp. 106°) sich abschied, die jedoch zur Analyse nicht reichte. Das Oel selbst konnte der geringen Menge wegen durch Rektifikation nicht analysenrein erhalten werden.

Auf die äußerst leichte Zersetzbarkeit des Dibromasarons sei hier noch kurz eingegangen. Selbst im evakuierten Exsiccator zersetzte sich ein reines, bei 86° schmelzendes Präparat in wenigen Tagen. Die entstandene dunkel gefärbte Masse wurde noch mehrere Wochen sich selbst überlassen, und es konnte daraus nach dem Auswaschen mit Petroläther, Lösen in Aether und Abscheiden mit Petroläther ein farbloses Produkt erhalten werden, welches nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol feine Nadeln vom Schmp. 109,5° bildete. Sie enthalten 16,22% Brom.

0,1018 g Substanz lieferten 0,0388 g AgBr.

Berechnet für $C_{24}H_{31}O_6Br$:		Gefunden:
Br	16,15%	16,22%.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 114 (1902).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2082 (1895).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2714 (1895).

Eine weitere Analyse konnte der geringen Menge wegen nicht ausgeführt werden; es geht aber aus dem Bromgehalt ohne Zweifel hervor, daß wir es mit einem Kondensationsprodukte des Asarons zu tun haben, in welchem auf 2 Mol. Asaron 1 Atom Brom vorhanden ist. Eine Doppelbindung enthält der Körper nicht, denn er entfärbt nicht verdünnte Bromlösung.

Kondensationsprodukte des Asarylaldehyds.

1. Mit Aceton.

2, 4, 5-Trimethoxybenzalaceton, Methyl-2, 4, 5-trimethoxycinnamylketon,

$$C_6H_2\begin{cases}(OCH_3)_3\\ CH=CH-CO-CH_3.\end{cases}$$

1,0 g Asarylaldehyd wurde in 50,0 g Alkohol gelöst, 2,0 g Aceton hinzugefügt und mit 1,0 g 10%iger Natronlauge versetzt. Nach fünftägigem Stehen wurde mit Wasser verdünnt. Die ausgeschiedenen Krystalle bilden, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, derbe, gelbe, bei 96,5° schmelzende Krystalle, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig.

Die Analyse lieferte auf $C_{13}H_{16}O_4$ stimmende Werte.
0,1203 g Substanz ergab 0,2909 g CO_2 und 0,0747 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{16}O_4$:	Gefunden:
C 66,07%	65,95%
H 6,83 „	6,95 „.

Das Oxim des Ketons, $C_6H_2\begin{cases}(OCH_3)_3\\ CH=CH-C(N\cdot OH)-CH_3\end{cases}$ bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, hellgelbe, derbe Krystalle vom Schmp. 145°.

Analyse:

0,0727 g Substanz lieferten 3,6 ccm N bei 761 mm und 18°.

Berechnet für $C_{13}H_{17}O_4N$:	Gefunden:
N 5,59%	5,81%.

2. Mit Methylnonylketon.

2, 4, 5-Trimethoxybenzal-methylnonylketon, Nonyl-2, 4, 5-trimethoxycinnamylketon,

$$C_6H_2\begin{cases}(OCH_3)_3\\ CH=CH-CO-C_9H_{19}.\end{cases}$$

Eine Lösung von 1,0 g Asarylaldehyd und 1,0 g Methylnonylketon in 50,0 g Alkohol wurde mit 1,0 g 10%iger Natronlauge versetzt und

längere Zeit beiseite gestellt. Nach einigen Wochen krystallisierte das Kondensationsprodukt allmählich aus. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet es hellgelbe, feine Nadeln vom Schmp. 97,5°. Sie sind in kaltem Alkohol schwer, in heißem leicht löslich.

Die Analyse bestätigte die Formel $C_{21}H_{32}O_4$.

1. 0,1606 g Substanz lieferten 0,4254 g CO_2 und 0,1297 g H_2O.
2. 0,1534 „ „ „ 0,4063 „ CO_2 „ 0,1237 „ H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{32}O_4$:	Gefunden: 1.	2.
C 72,36	72,24%	72,23%
H 9,26 „	9,04 „	9,02 „.

Da das Keton mit Natriumbisulfit keine Verbindung gibt, ist die Kondensation des Methylnonylketons mit dem Asarylaldehyd in der CH_3-Gruppe des Ketons erfolgt, so daß die Konstitutionsformel die obige sein muß. Wäre die Kondensation in der Nonyl-Gruppe erfolgt, so hätte das entstandene Keton der Formel $C_6H_2\begin{matrix}(OCH_3)_3\\ CH=C_9H_{18}—CO—CH_3\end{matrix}$ mit der CH_3—CO-Gruppe sich an Natriumbisulfit binden müssen.

Das Oxim des Ketons krystallisiert äußerst träge, auch beim Umkrystallisieren scheidet es sich aus dem Lösungsmittel zunächst ölig aus. Erst nach mehreren Wochen erstarrt das Oel zu einem Krystallbrei, der nach dem Abwaschen mit Alkohol den Schmp. 86° zeigte.

Leichter krystallisierbar ist das Semikarbazon

$$C_6H_2\begin{matrix}(OCH_3)_3\\ CH=CH—C<\begin{matrix}C_9H_{19}\\ N—NH—CO—NH_2\end{matrix}\end{matrix}.$$

Aus verdünntem Alkohol bildet es gelbe derbe Blättchen vom Schmp. 151—152°.

Analyse:

0,0925 g Substanz lieferten 11,7 ccm N bei 758 mm und 16°.

Berechnet für $C_{22}H_{35}O_4N_3$:	Gefunden:
N 14,67%	14,90%.

3. Mit Aethylalkohol.

2, 4, 5-Trimethoxybenzylidendiäthyläther,

$$C_6H_2\begin{matrix}(OCH_3)_3\\ CH<\begin{matrix}OC_2H_5\\ OC_2H_5\end{matrix}\end{matrix}.$$

Die Bildung des Acetals erfolgt durch direkte Vereinigung des Asarylaldehyds mit Aethylalkohol, und zwar durch Sättigen der absolut-alkoholischen Lösung mit trockenem Salzsäuregas bei 0°.

Zu dem Zwecke wurde starker Alkohol mit metallischem Natrium völlig entwässert und direkt in das Asarylaldehyd enthaltende Gefäß destilliert. Nach dem Sättigen mit trockenem Salzsäuregas bei 0° wurde die Lösung 24 Stunden beiseite gestellt und darauf mit Wasser verdünnt. Der alsbald entstehende Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Derbe, rhombische, in starkem Alkohol leicht, in verdünntem schwer lösliche Krystalle vom Schmp. 101,5°.

Die Analyse bestätigte die Formel $C_{14}H_{22}O_5$.

0,1237 g Substanz lieferte 0,2816 g CO_2 und 0,0892 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{22}O_5$:	Gefunden:
C	62,18%	62,09%
H	8,20 „	8,07 „.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

58. Ueber den Mastix.

Von A. Tschirch und L. Reutter.

(Eingegangen den 5. I. 1904.)

Ueber die chemische Zusammensetzung des Mastix ist wenig bekannt. Ueber das Wenige ist referiert in Kühn's Zusammenstellung[1]) und in Tschirch's Harze und Harzbehälter[2]). Abgesehen von den älteren Arbeiten von Hatchett, Kunde, Funke, Brande, Schwanert, Bonastre, Bouillon la Grange, Pfaff, Brisson, Matthews u. a. kommen von neueren Arbeiten die von Hirschsohn, Bornemann, Schrötter, Flückiger, Sacc und besonders von Reichardt und Johnston in Betracht. Meist werden die Formeln von Johnston zitiert, der ein A-Harz, die Mastixsäure

---

[1]) Apoth.-Ztg. 1898. Die Literatur wird ausführlich besprochen in L. Reutter's Dissertation, Bern, 1903.

[2]) Berlin, Bornträger, 1900. Dort finden sich die Titel der Arbeiten, die älteren auch in Gmelin's Handbuch.

$= C_{40}H_{62}O_4$ und ein B-Harz, das Masticin $= C_{10}H_{62}O_2$[1]) unterschied. Das erste stellte den in Alkohol löslichen, das zweite den in Alkohol unlöslichen Teil des Mastix dar. Es ist klar, daß auf diese Weise reine Substanzen nicht darzustellen sind. Johnston's Formeln beziehen sich auf Gemische.

Der von uns untersuchte Mastix war bester Handelsmastix aus Chios. Lösungsmitteln gegenüber zeigte derselbe folgendes Verhalten. Er war unlöslich in Wasser, teilweis löslich in Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, Methyl- und Aethylalkohol (zu $^2/_3$), fast ganz löslich in Petroläther, Aceton, Amylalkohol, vollständig löslich in Essigäther, Chloroform, Aether, Xylol, Benzol, Toluol, Chloralhydrat (80%).

Die Lösung reagierte sauer.

S.-Z.	d.	im Mittel	59,24
„	ind.	„	58,9
V.-Z.	k.	„	81,8
„	h.	„	83.

Die Untersuchung wurde in der üblichen Weise durch successives Ausschütteln der ätherischen Harzlösung mit 1%iger Ammonkarbonat-, 1%iger Sodalösung und 1%igem Kali ausgeführt.

I. Mit Ammonkarbonat ausgeschüttelte Harzsäuren.

Es genügten 20 Ausschüttelungen um die Lösung völlig zu erschöpfen. Die mit Salzsäure abgeschiedene Säure betrug 39 g pro Kilo angewendeten Mastix. Die Säure war weiß und amorph und war nicht zur Krystallisation zu bringen. Sie wurde daher in alkoholischer Lösung mit einer alkoholischen Bleiacetatlösung gefällt. Es wurde ein Teil ausgefällt, ein anderer blieb in Lösung und fiel auch bei weiterem Zusatz von Bleiacetat nicht aus.

a) Mit Bleiacetat fällbare Säure.

α-Masticinsäure.

Der entstandene Bleiniederschlag wurde nach sorgfältigem Auswaschen in mit Schwefelsäure angesäuerten Alkohol gebracht und filtriert. Aus dem Filtrat wurde die Schwefelsäure mittelst Bleiweiß entfernt und das Filtrat dann in mit Salzsäure angesäuertes Wasser eingetragen. Die ausfallende Harzsäure bildet nach dem Auswaschen und Trocknen ein weißes amorphes, trotz Anwendung der verschiedensten

[1]) In Dieterich's Harzanalyse steht fälschlich $C_{40}H_{64}O_4$ und $C_{40}H_{64}O$. Auch Kühn zitiert falsch. Johnston's Formeln lauten (Phil. Mag. 1839, S. 133): soluble resin A: $C_{40}H_{81}O_4$ an acid resin, insoluble resin B: $C_{40}H_{81}O_2$ not an acid. (Das H ist zu verdoppeln.)

Lösungsmittel nicht zum Krystallisieren zu bringendes Pulver, das sich in den üblichen Lösungsmitteln, auch in Petroläther löst. Der Schmelzpunkt liegt bei 90—91°. Sie ist optisch inaktiv.

S.-Z. d. im Mittel 141,07[1])
„ ind. „ 140,39.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

1. 0,1111 Substanz gaben 0,2976 CO_2 und 0,9192 H_2O
2. 0,0734 „ „ 0,1973 „ „ 0,0609 „

	Gefunden in Prozenten: 1.	2.	Im Mittel:	Berechnet für $C_{23}H_{36}O_4$:
C =	73,04	73,3	73,17	73,4
H =	9,19	9,2	9,2	9,5.

Die Säure wurde α-Masticinsäure genannt. 0,0913 derselben neutralisierten 2,3 ccm $^n/_{10}$ alkoholisches KOH, entsprechend 9,8% K. Das Monokaliumsalz: $C_{23}H_{35}O_4$ verlangt 9,4% K. Die Säure ist also einbasisch.

b) Mit Bleiacetat nicht fällbare Säure.

(β-Masticinsäure.)

Das Filtrat vom Bleiacetatniederschlage wurde in mit HNO_3 angesäuertes Wasser gegossen. Der Niederschlag wurde gut ausgewaschen und mit den verschiedensten Lösungsmitteln zur Krystallisation gestellt. Der Körper krystallisierte nicht. Er schmolz bei 89,5—90,5°, löst sich in den gewöhnlichen Harzlösungsmitteln, auch in Petroläther und ist optisch inaktiv.

S.-Z. d. im Mittel 131,2
„ ind. „ 132,6.

[1]) In der Arbeit „Ueber das amerikanische Kolophonium", die ich mit Herrn Studer ausgeführt habe (dieses Archiv 1903, S. 495), habe ich eine Beobachtung von Herrn Hager mitgeteilt, welche dahin geht, daß die sog. indirekte Säurezahlbestimmung nach K. Dieterich beim Kolophonium nicht übereinstimmende Zahlen liefere. Ich habe die Frage nochmals durch Herrn Rauschenbach prüfen lassen und derselbe hat gefunden, daß übereinstimmende Zahlen zu erhalten sind, wenn darauf geachtet wird, daß bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet, und auch das Harz nur bei gewöhnlicher Temperatur aufgelöst wird. Die Zahlen werden unsicher und schwankend, sobald man das Harz auf dem Wasserbade löst oder bei höherer Temperatur titriert. Beachtet man diesen Umstand, so stimmen die Säurezahlen der direkten und indirekten Bestimmung ziemlich gut überein und die Zahlen mehrerer Bestimmungen weichen auch unter einander nicht viel ab. Doch wird man immer gut tun, bei der indirekten Säurezahlbestimmung möglichst rasch zu titrieren und nicht 2 Stunden stehen zu lassen. Tschirch.

Die Elementaranalyse der bei 80° getrockneten Säure ergab folgende Zahlen:

1. 0,1182 Substanz gaben 0,3168 CO_2 und 0,0982 H_2O
2. 0,07 „ „ 0,1888 „ „ 0,05814 „

	Gefunden in Prozenten:			Berechnet für
	1.	2.	Im Mittel:	$C_{23}H_{36}O_4$:
C =	73,09	73,55	73,34	73,4
H =	9,23	9,22	9,2	9,5.

Die Säure wurde β-Masticinsäure genannt. Sie ist isomer mit der α-Masticinsäure.

0,0856 derselben brauchten 2 ccm $^n/_{10}$ alkoholisches KOH, entsprechend 9,1% K. Die Formel $C_{23}H_{35}KO_4$ verlangt 9,4% K. Die Säure ist also einbasisch.

II. Mit Soda ausgeschüttelte Harzsäure.

Beim Ausschütteln mit 1%iger Sodalösung wurden in 35 Ausschüttelungen zusammen ca. 380 g Rohsäure erhalten. Auch diese Säure wurde mittelst einer heißen alkoholischen Bleiacetatlösung getrennt.

a) Mit Bleiacetat fällbare Säuren.

1. Masticolsäure.

Der mittelst Bleiacetat erhaltene Niederschlag wurde, nachdem er sorgfältig ausgewaschen worden war, in mit Schwefelsäure angesäuerten Alkohol eingetragen, das Bleisulfat abfiltriert und die freie Schwefelsäure aus dem Filtrate mit Bleiweiß entfernt. Das Filtrat wurde dann in mit Salzsäure angesäuertes Wasser eingetragen und der Niederschlag gut ausgewaschen. Er wurde in alkoholischer Lösung zur Krystallisation gestellt. Bald schieden sich Krystalle ab, die umkrystallisiert wurden und in ziemlich langen, farblosen Nadeln erhalten werden konnten. Dieselben schmolzen bei 201°, lösten sich leicht in Petroläther, Aether, Aceton, Essigäther, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, Terpentinöl und 80% Chloralhydrat, schwerer in Aethylalkohol, Amylalkohol, Methylalkohol, nicht in Wasser.

Der bei 100° getrocknete Körper lieferte bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

1. 0,2003 Substanz gaben 0,5388 CO_2 und 0,1741 H_2O
2. 0,1525 „ „ 0,4098 „ „ 0,1328 „
3. 0,1058 „ „ 0,2847 „ „ 0,0929 „

	Gefunden in Prozenten:				Berechnet für
	1.	2.	3.	Im Mittel:	$C_{23}H_{36}O_4$:
C =	73,36	73,29	73,38	73,34	73,4
H =	9,65	9,67	9,75	9,69	9,5.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode ergab:

					Im Mittel:	Berechnet für $C_{28}H_{36}O_4$:
353	330	398	382	398	372	376.

Die Säure wurde Masticolsäure genannt. Sie ist isomer mit der α- und β-Masticinsäure.

S.-Z. d. im Mittel 132,5
„ ind. „ 131,7.

0,055 g der Säure brauchten zur Sättigung 1,3 ccm $^n/_{10}$ KOH = 0,0507 K, entsprechend 9,21% K. Die Formel $C_{28}H_{35}KO_4$ verlangt 9,4% K.

Das Silbersalz, durch Fällen mit Silbernitrat unter Zusatz weniger Tropfen Ammoniak dargestellt, ergab:

0,2056 Substanz lieferten 0,0452 Ag = 21,9% Ag
0,2610 „ „ 0,0564 „ = 21,6 „ „
$C_{28}H_{35}AgO_4$ verlangt 22,3% Ag.

Die Säure ist also einbasisch.

2. α-Masticonsäure.

Aus der alkoholischen Lösung krystallisierte aber nur ein verhältnismäßig kleiner Teil aus, der Rest war amorph und blieb amorph auch beim Wechsel des Krystallisationsmittels. Er wurde in Alkohol gelöst, mit Tierkohle behandelt und nach dem Filtrieren mit Salzsäure ausgefällt.

Diese durch keinerlei Krystallisationsmittel zum Krystallisieren zu bringende Säure war in den gleichen Lösungsmitteln löslich mit der vorhergehenden Säure. Sie sintert bei 95° und schmilzt bei 96—96,5°.

S.-Z. d. im Mittel 107,55
„ ind. „ 106,05.

Die Elementaranalyse der über Schwefelsäure getrockneten Säure lieferte folgende Zahlen:

1. 0,0852 Substanz gaben 0,2434 CO_2 und 0,0706 H_2O
2. 0,0724 „ „ 0,2056 „ „ 0,0606 „
3. 0,0905 „ „ 0,257 „ „ 0,0753 „

	Gefunden in Prozenten:				Berechnet für
	1.	2.	3.	Im Mittel:	$C_{32}H_{48}O_4$:
C =	77,91	77,45	77,4	77,59	77,4
H =	9,2	9,31	9,24	9,25	9,7.

Diese Säure wurde α-Masticonsäure genannt.
Das Kalisalz enthielt 7,5% K. $C_{32}H_{47}K \cdot O_4$ verlangt 7,3% K.

b) Mit Bleiacetat nicht fällbare Säure.

β-Masticonsäure.

Das Filtrat von dem Bleiniederschlage wurde mit Tierkohle behandelt und dann in mit HNO_3 angesäuertes Wasser eingegossen, die ausfallende Säure gut gewaschen und getrocknet. Sie war nicht weiter zu trennen.

Der Körper schmolz bei 91—92°, war optisch inaktiv und löste sich in den gleichen Lösungsmitteln wie der vorhergehende.

Die Elementaranalyse des bei 80° getrockneten Körpers lieferte folgende Zahlen:

1. 0,0521 Substanz gaben 0,147 CO_2 und 0,0465 H_2O
2. 0,0636 „ „ 0,1799 „ „ 0,0565 „
3. 0,0647 „ „ 0,1824 „ „ 0,0573 „

	Gefunden in Prozenten:				Berechnet für
	1.	2.	3.	Im Mittel:	$C_{82}H_{48}O_4$:
C =	76,94	77,14	76,9	76,99	77,4
H =	9,91	9,87	9,84	9,87	9,7.

S.-Z. d. im Mittel 103,2
„ ind. „ 103,1.

Das Kalisalz enthielt, auf titrimetrischem Wege ermittelt, 7,29% K, $C_{82}H_{47}KO_4$ verlangt 7,3% K.

Die Säure ist also einbasisch. Sie wurde β-Masticonsäure genannt.

Aetherisches Oel.

Die mit Ammonkarbonat und Soda ausgeschüttelte ätherische Lösung gab an Kalihydrat nichts mehr ab. Sie wurde durch Wasser vom Kali befreit, der Aether abgezogen und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Das in der üblichen Weise abgeschiedene Oel war hellgelb und roch etwas kampferartig. Es betrug 2% der Droge.

Bitterstoff.

Die bei der Destillation sowohl des Harzes selbst mit Wasserdampf, wie auch des eben erwähnten Rückstandes im Kolben verbleibende wässerige Flüssigkeit schmeckte stark bitter. Der Bitterstoff war jedoch in reiner Form nicht daraus zu isolieren. Er gab die üblichen Reaktionen mit Eisenchlorid, Bleiessig, Tannin etc.

Resen.

Der nach dem Abdestillieren des Oeles im Kolben verbleibende, in Alkalien unlösliche Harzkörper läßt sich durch Alkohol in zwei Teile zerlegen.

α-Masticoresen.

Ein Teil des Resens geht bei Behandlung desselben mit Alkohol in Lösung. Die Lösung wird mit angesäuertem Wasser gefällt und die Fällung mehrfach wiederholt. Die Substanz ist alsdann weiß, amorph, durch kein Lösungsmittel zur Krystallisation zu bringen, löslich in allen Harzlösungsmitteln. Der Schmelzpunkt liegt bei 74—75°.

Der über Schwefelsäure getrocknete Körper lieferte bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

1. 0,0502 Substanz gaben 0,1426 CO_2 und 0,0453 H_2O
2. 0,0866 „ „ 0,246 „ „ 0,0780 „
3. 0,0528 „ „ 0,1503 „ „ 0,0482 „

	Gefunden in Prozenten: 1.	2.	3.	Im Mittel:	Berechnet für $C_{35}H_{56}O_4$:
C =	77,48	77,47	77,63	77,42	77,7
H =	10,03	10,00	10,14	10,07	10,3.

Die Substanz wurde α-Masticoresen genannt. Sie ist optisch inaktiv.

β-Masticoresen.

Der in Alkohol unlösliche Teil war nicht in analysenreiner Form zu erhalten. Er blieb trotz oft wiederholter Fällung aus ätherischer Lösung klebrig. Er war unlöslich in Aethyl- und Methylalkohol, in den übrigen Harzlösungsmitteln löste er sich auf.

Mastix zeigt folgende prozentische Zusammensetzung:

I. Freie Harzsäuren

a) in 1% Ammonkarbonat löslich

α-Masticinsäure, durch Blei fällbar . . . . . } 4,0
β-Masticinsäure, durch Blei nicht fällbar . . }
isomer = $C_{23}H_{36}O_4$,

b) in 1% Soda löslich

Masticolsäure, kryst., $C_{23}H_{36}O_4$ . . } durch Blei 0,5
α-Masticonsäure, am., $C_{32}H_{48}O_4$ . . } fällbar 20,0
β-Masticonsäure, durch Blei nicht fällbar, $C_{32}H_{48}O_4$ 18,0

II. Resene

α-Masticoresen = $C_{35}H_{56}O_4$, in Alkohol löslich . 30,0
β-Masticoresen, in Alkohol unlöslich (Masticin) . 20,0

III. Aetherisches Oel 2,0

IV. Bitterstoff, Verunreinigungen etc. 5,5

100.

Die Säuren sind einbasisch.

Mastix ist ein Resenharz. Johnston's A-Harz oder Mastixsäure enthält die oben genannten fünf Säuren und das in Alkohol lösliche α-Masticoresen, sein B-Harz oder Masticin ist unreines β-Masticoresen.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

59. Ueber einige in carthaginiensischen Sarkophagen gefundene Harze.

Von A. Tschirch und L. Reutter.

In der letzten Zeit sind in der Nähe von Carthago Ausgrabungen vorgenommen worden, die zu außerordentlich interessanten Ergebnissen geführt haben. Es ist besonders Pater Delattre, der hier erfolgreich gearbeitet hat[1]). Er war es auch, der uns vor einiger Zeit durch die tunesische Direction de l'agriculture (beziehentlich M. Marcille) eine Anzahl von Harzen übersandte, die er in zwei Sarkophagen gefunden hatte, welche 1902 und 1903 entdeckt und von ihm in den Abhandlungen der Academie des inscriptions et belles lettres beschrieben worden waren.

Der 1902 gefundene Sarkophag war bemalt und bestand aus Marmor. Delattre berichtet:

„Le couvercle fut enlevé: nous eûmes la surprise de voir le sarcophage rempli de résine. A une de ses extrémités celle-ci dépassait même les bords de la cuve. Du côté des pieds la masse avait subi une sorte d'affaissement. Elle offrait l'aspect d'une matière sirupeuse figée en état d'ébullition ou de fermentation produite sans doute par la décomposition du cadavre. Des ampoules formées sous l'influence des gaz étaient demeurées intactes et se brisaient à la moindre pression. Cette matière de couleur brunâtre comme de la gomme laque, présente à la cassure des stries blanchâtres. Les ouvriers la comparaient, comme ressemblance extérieure, à certaine pâte que les Arabes de Tunis vendent sous le nom de „douceurs turques". Au-dessus de la tête et de la poitrine la résine semble s'être conservée dans son état naturel. Elle est compacte et de couleur verdâtre."

Von diesem Harz erhielten wir durch M. Marcille zwei Proben (No. I und II). Derselbe bemerkt hierzu:

[1]) Vergl. Musée Lavigerie, I. Serie, Delattre, Nécropole punique voisine de Sainte-Monique, 1898 u. ff. Derselbe, Sixième sarcophage de marbre blanc peint trouvé à Carthage C. r. de l'acad. des inscriptions et belles lettres 1902, p. 484. Derselbe, Deux sarcophages anthropoïdes en marbre blanc, ebenda 1903, p. 11.

„La partie exposée à l'air constitue la portion jaune qui se trouve à la surface de certains morceaux et qui se détache assez facilement. Une action curieuse est le changement de coloration qui se produit au contact de l'air, la masse récement pulverisée a une couleur verdâtre le lendemain elle devient jaune en perdant il semble sa translucidité."

Neuerdings erhielten wir noch eine dritte Probe Harz (No. III) aus dem gleichen Sarkophage und zwar von der oberflächlichen Schicht.

Dieser zweiten Sendung war aber noch ein anderes Harz (No. IV) beigefügt, das aus einem 1903 von Pater Delattre aufgefundenen Priestersarge stammte.

Pater Delattre berichtet darüber:

„Nous réussîmes cependant à ouvrir cette tombe. Le squelette reposait dans une couche de résine compacte et très dure qui avait été brisée près de la tête du mort au-dessous du trou pratiqué par les voleurs. La résine recouvre à peine la squelette."

In allen beiden Fällen handelt es sich also um Harzprodukte, welche zum Konservieren der Leichen verwendet wurden.

Herodot[1]) beschreibt die Einbalsamierung vornehmer und reicher Aegypter folgendermaßen. Erst ziehen sie das Gehirn mit einem krummen Eisen durch die Nasenlöcher heraus, aber nicht alles; der Rest wird durch Eingießen von Arzneimitteln (Chemikalien) entfernt. Sodann nehmen sie die Eingeweide heraus und füllen die Bauchhöhle mit Spezereien, zerriebener Myrrhe, Kassia u. a. (nicht mit Weihrauch) und nähen wieder zu. Dann legen sie den Leichnam in Natron — gemeint ist hier offenbar eine Lösung des Salzes der ägyptischen Natronseen, d. h. eines Gemenges von Kochsalz, Natriumkarbonat, Natriumsesquikarbonat und Natriumsulfat — und lassen ihn 70 Tage darin, dann wird die Leiche gewaschen, ganz mit feiner Byssosleinewand umwickelt und mit Gummi (κόμμι) überstrichen.

Diodor[2]) berichtet von den Leichensalbern: „Wenn sie sich zur Besorgung der geöffneten Leiche versammelt haben, so greift einer mit der Hand durch den (mit einem äthiopischen Steine gemachten) Einschnitt hinein bis in die Brusthöhle und nimmt alles heraus, die Nieren und das Herz ausgenommen. Ein anderer reinigt jedes einzelne Stück der Eingeweide, indem er es mit Palmwein und wohlriechenden Wassern ausspült. Den ganzen Leib aber salben sie zuerst sorgfältig mit Cedernöl und dergleichen, über 30 Tage lang; alsdann reiben sie Myrrhen und Zimmt ein und andere Stoffe, die nicht bloß gegen die Verwesung schützen, sondern zugleich Wohlgerüche verbreiten".

[1]) Ausgabe des griechischen Textes, Berlin 1845, II. Buch, 85. Kap., S. 128 (Herodoti de bello persico libr. novem).

[2]) Diodors von Sizilien historische Bibliothek, I. Kap., S. 91.

Andere Schriftsteller erwähnen außer Myrrha noch Mastix, Styrax, Galbanum[1]) und so ist es nicht unwahrscheinlich, daß man in jedem Sarg, ja sogar je nach der Schicht des Harzes, welches das Knochengerüst umhüllt, Harze verschiedener Natur antreffen wird.

Es lagen uns 4 Gräberharze vor, die der Reihe nach untersucht wurden.

Gräberharz I aus dem bemalten Marmorsarkophag von 1902.

Das Harz war braun, gepulvert graugrün bis grünlich-braun und roch nach Terpentinöl und Thymol. Dieser Geruch wird besonders deutlich, wenn man das Harz in Aether oder Chloroform löst und die Lösung verdunstet. Es tritt dann auch ein Nebengeruch nach Carvol und Menthol hervor, doch prävaliert der Thymolgeruch.

Das Harz war fast vollständig löslich in Petroläther, Essigäther, Chloroform, Aether, Aceton, Xylol, Toluol, Benzol, Terpentinöl und Cloralhydrat (80%), nicht ganz vollständig löslich in Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff, unvollständig — etwa zur Hälfte — löslich in Aethylalkohol und Methylalkohol. Es enthielt außerdem 15% fremde Beimengungen. Die ätherische Lösung reagiert sauer. Erhitzt liefert das Reinharz kein Sublimat.

S.-Z. d.		im Mittel	51,09
„	ind.	„	50,30
V.-Z. k.		„	73,08
„	h.	„	73,50.

Es wurde nun der üblichen Scheidung unterworfen. Die Ausschüttelung der ätherischen Lösung mittelst Ammonkarbonat lieferte eine Harzsäure die sich leicht in Aether, Petroläther, Essigäther, Chloroform, Toluol, Xylol, Benzol, schwerer in Aethylalkohol, Methylalkohol und Amylalkohol löst.

Die Säurezahl betrug im Mittel von 6 Bestimmungen 130,9.

Durch Bleiacetat ist die Säure in eine durch Bleiacetat fällbare und eine durch Bleiacetat nicht fällbare Säure zu trennen.

Die Ausschüttelung mittelst Soda lieferte eine Harzsäure, welche in den gleichen Lösungsmitteln, wie die oben genannte Säure, löslich ist.

S.-Z. d.		im Mittel	95,5
„	ind.	„	100,0.

Auch diese Harzsäure läßt sich mittels Bleiacetat in zwei Anteile zerlegen, von denen der eine gefällt wird, der andere nicht. Aus dem mit Bleiacetat fällbaren Anteile konnten Krystalle in Nadelform ge-

[1]) Briefliche Mitteilung von M. Marcille.

wonnen werden. Die Ausbeute war aber zu gering um eine Elementaranalyse machen zu können.

Die Ausschüttelung mit Kalihydrat ergab keine weitere Harzsäure.

Das ätherische Oel, durch Destillation des nach dem Abziehen des Aethers zurückbleibenden Rückstandes mit Wasserdampf erhalten, roch einerseits nach Terpentinöl, andererseits nach Thymol, ein wenig auch nach Menthol und Kampfer.

Es gab eine Reihe der Thymolreaktionen. Mit Eisenchlorid reagierte es nicht, mit Millon'schem Reagens gab es beim Kochen eine blaß-violette Färbung, Bromwasser gab eine Trübung, gleiche Volumen Eisessig und Schwefelsäure gaben beim Erwärmen eine rotviolette Färbung, Chlorkalk und Ammoniak erzeugte beim Kochen zunächst eine Trübung, dann eine grüne Färbung.

Das nach dem Abdestillieren über dem Harzrückstande stehende Wasser schmeckte bitter und gab die sog. Bitterstoffreaktionen. Es wurde durch Eisenchlorid flockig gefällt, und auch Bleiessig gab einen Niederschlag, ebenso Tannin.

Das vom Wasser und ätherischem Oele getrennte Resen ließ sich durch Alkohol in einen löslichen und einen darin unlöslichen Körper trennen.

Das alkohollösliche Resen wurde mittelst salzsäurehaltigen Wassers gefällt, die Fällung mehrfach wiederholt, gut gewaschen und getrocknet. Es schmolz bei 74,5—76°. Es löste sich in den gleichen Lösungsmitteln wie die Harzsäuren.

Die Elementaranalyse des über Schwefelsäure getrockneten Körpers ergab:

1. 0,1112 Substanz gaben 0,3213 CO_2 und 0,1002 H_2O
2. 0,0482 „ „ 0,1387 „ „ 0,0439 „

	Gefunden in Prozenten:			Berechnet für
	1.	2.	Im Mittel:	$C_{36}H_{56}O_4$:
C =	78,8	78,44	78,6	78,26
H =	10,07	10,11	10,09	10,14.

Der Körper war optisch inaktiv.

Das in Alkohol unlösliche Resen war klebrig und wurde auch durch wiederholtes Fällen nicht viel anders. Mit kaltem Wasser durchknetet wird es allmählich hart und spröde, und schmilzt nach dem Trocknen dann bei 130—131°. Es ist leicht löslich in Aether, Petroläther, Essigäther, Chloroform, Terpentinöl, Aceton, Xylol, Benzol, schwer löslich in Amylalkohol, unlöslich in Aethylalkohol und Methylalkohol wie auch in Wasser.

Das lange Zeit über Schwefelsäure getrocknete Resen, dessen Schmelzpunkt konstant bei 130—131° lag, lieferte bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

1. 0,1078 Substanz gaben 0,3112 CO_2 und 0,0946 H_2O
2. 0,0878 „ „ 0,2520 „ „ 0,078 „

	Gefunden in Prozenten:			Berechnet für
	1.	2.	Im Mittel:	$C_{36}H_{56}O_4$:
C =	78,73	78,38	78,58	78,2
H =	9,75	9,87	9,81	10,14.

Das Gräberharz No. II stimmte mit No. I in allen Punkten überein.

S.-Z. d. im Mittel 50,1
„ ind. „ 49,0.

Vergleichen wir nun die Ergebnisse der Untersuchung des Gräberharzes aus dem ersten Sarkophage (1902) mit den Ergebnissen der Untersuchung des Mastix, so ergibt sich folgendes:

	Gräberharz	Mastix
Harzsäuren	35%	45%
a) an Ammonkarbonat gehend . .	4%	4%
b) an Soda gehend	31 „	39 „
Resene	48%	50%
a) in Alkohol löslich	30%	30%
b) in Alkohol unlöslich	18 „	20 „

Die Aehnlichkeit in der prozentischen Zusammensetzung ist also eine frappante und es kann wohl kaum einem Zweifel unterliegen, daß wirklich Mastix zur Konservierung der Leiche verwendet wurde. Allerdings stimmen die Zahlen, welche für die Resene bei der Elementaranalyse gefunden wurden, nicht ganz mit denen überein, welche die Resene des Mastix lieferten, der Kohlenstoffgehalt besonders ist etwas höher, aber es ist doch wohl mehr wie wahrscheinlich, daß die Harzkörper im Laufe der Jahrtausende Veränderungen erleiden. Im Gegenteil muß es überraschen, daß die Veränderungen nicht größer sind.

Besonders fällt für die Annahme, daß wirklich Mastix vorliegt, in Betracht, daß nicht nur das relative Verhältnis der Bestandteile zu einander im großen und ganzen bei beiden Harzprodukten das gleiche ist, sondern daß bei dem Gräberharz ebenfalls ein Teil des Resens in Alkohol unlöslich ist, Gummi ganz fehlt, ebenso wie sublimierbare Bestandteile (Benzoesäure, Zimmtsäure, Bernsteinsäure). Auch die Tatsache, daß sich aus dem in Soda löslichen Anteile ein in Nadeln krystallisierender Körper isolieren ließ, ist eine nicht zu unterschätzende Stütze für die Annahme, daß Mastix vorliegt.

Das Gräberharz enthält aber noch einen Riechkörper. Wie derselbe in dasselbe hineingebracht wurde, läßt sich jetzt schwer sagen. Sehr wahrscheinlich wurden die Harze im Altertum durch Erwärmen mit wohlriechenden Kräutern parfümiert, da man die Abscheidung von ätherischen Oelen durch Destillation damals noch nicht kannte. Es ist aber auch denkbar, daß in die Bauchhöhle Mastix zugleich mit wohlriechenden Kräutern eingeführt wurde.

Daß in dem Gräberharz Thymol enthalten ist, kann keinem Zweifel unterliegen. Es wird also wohl Thymian benutzt worden sein, aber wahrscheinlich nicht allein, sondern mit anderen wohlriechenden Kräutern zusammen. Denn der Geruch des abgeschiedenen Oeles ist ein Mischgeruch.

Gräberharz No. III aus dem gleichen Sarkophage wie No. I und II.

Das Harz, aus dem gleichen Sarkophage von I und II stammend, war der oberflächlichen Schicht entnommen. Es bildete ein graubraunes Pulver, roch ebenfalls nach Thymol, löste sich vollständig — bis auf die Verunreinigungen — in Aether, unvollständig in Alkohol. Die Säurezahl lag höher wie bei I und II und es gab auch eine Verseifungszahl.

Säurezahl (Mittel aus 5 Bestimmungen) . .	62,2
Verseifungszahl (Mittel aus 4 Bestimmungen) .	83,2.

Die Untersuchung ergab:

Gesamt-Harzsäure	46 %
Resen	30 „
Davon alkohollöslich . . .	20 „
„ in Alkohol unlöslich .	10 „

Die Differenz gegenüber dem Mastix ist hier beträchtlich. Es kann sich bei diesem Harze entweder um ein im Verlaufe der Jahrtausende entstandenes oberflächliches Umwandelungsprodukt des Harzes I handeln oder um ein Gemisch. Denn bekanntlich bestehen die Harzschichten, welche die Leiche umgeben, nicht immer aus ein und demselben Harz. Die hohe Säurezahl und die Verseifungszahl deuten fast auf Beimischung eines Koniferenharzes zu dem Mastix.

Gräberharz No. IV aus dem Priester-Sarkophage (1903).

Dies Harz hatte ein ganz anderes Aussehen wie die bisher beschriebenen. Es bildete eine halb pulverige, halb zusammengeflossene Masse. In ein Gefäß gebracht, floß es bald zu einer halbweichen Masse zusammen. Im Exsikkator wurde das Harz allmählich fest und

pulverisierbar. Der Geruch war ein ganz anderer als bei I bis III. Die Säurezahl lag sehr niedrig, im Mittel = 33,5, die Verseifungszahl etwas höher, = 50,9. Das Resen war vollständig in Alkohol löslich. In 30 g Harz waren enthalten:

Harzsäuren	5,0
Resen	16,0
Aetherisches Oel	1,5

Der Rest waren Verunreinigungen.

Der geringe Gehalt an Säuren, die vollständige Löslichkeit des Resens in Alkohol schließen das Vorhandensein von Mastix und von Koniferenharzen aus. Es war vorläufig nicht zu ermitteln, woraus das Produkt besteht.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

60. Ueber das Caricari-Elemi.

Von A. Tschirch und L. Reutter.

Auf der brasilianischen Ausstellung in Berlin 1886 befand sich ein in Pisangblätter eingehülltes Harz, welches als „Caricari" bezeichnet war. — Dasselbe ist damals in unseren Besitz gekommen. Es bildet eine außen erhärtete, innen weiche gelbgrünliche Masse von sehr angenehmem Geruche nach Elemi und Zitronen. Mikroskopisch betrachtet erweist sich dasselbe als durch und durch krystallinisch.

Es löst sich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Toluol vollständig, in Essigäther, Benzol, Aceton, Chloralhydrat (80%) fast vollständig, nur zum Teil in Petroläther, Methyl- und Aethylalkohol.

S.-Z.	d.	im Mittel	27,0
„	ind.	„	27,5
V.-Z.	k.	„	57,5
„	h.	„	61,3.

Es wurde der üblichen Behandlung unterworfen.

I. Mit Ammonkarbonat ausgeschüttelte Harzsäure.

Isocarieleminsäure.

Zur völligen Erschöpfung der ätherischen Lösung waren 15 Ausschüttelungen erforderlich. Die abgeschiedene Säure wurde mit Petroläther gereinigt. Die gereinigte Säure schmolz bei 75—76° und löste sich in allen Harzlösungsmitteln.

S.-Z. d. und ind. im Mittel 89,6.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

1. 0,0554 Substanz gaben 0,1608 CO_2 und 0,0475 H_2O
2. 0,0642 „ „ 0,1871 „ „ 0,0549 „

	Gefunden in Prozenten: 1.	2.	Im Mittel:	Berechnet für $C_{38}H_{56}O_4$:
C =	79,15	79,49	79,32	79,16
H =	9,52	9,50	9,51	9,7.

Die Säure wurde Isocarieleminsäure genannt.

Die Titration ergab für das Kalisalz 6,2% K. $C_{38}H_{55}KO_4$ verlangt 6,3% K.

II. Mit Soda ausgeschüttelte Harzsäuren.

Zur Erschöpfung der ätherischen mit Ammonkarbonat ausgeschüttelten Harzlösung mittelst Soda waren 32 Ausschüttelungen erforderlich.

Carieleminsäure.

In Aetheralkohol zur Krystallisation gestellt, wurden farblose Krystallaggregate erhalten, die nach wiederholter Reinigung bei 215° schmolzen und bis 10 mm lang waren. Diese Krystalle lösten sich in allen Harzlösungsmitteln. Sie waren optisch inaktiv und lieferten bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

1. 0,0816 Substanz gaben 0,2368 CO_2 und 0,0727 H_2O
2. 0,080 „ „ 0,2325 „ „ 0,0704 „
3. 0,0879 „ „ 0,2547 „ „ 0,0763 „
4. 0,0742 „ „ 0,2150 „ „ 0,0646 „

	Gefunden in Prozenten: 1.	2.	3.	4.	Im Mittel:	Berechnet für $C_{38}H_{56}O_4$:
C =	79,157	79,28	79,03	79,05	79,13	79,16
H =	9,89	9,78	9,64	9,68	9,74	9,70.

Die Säure wurde Carieleminsäure genannt.

0,078 brauchten zur Sättigung 1,3 ccm $^n/_{10}$ KOH, entsprechend 6,5% K, $C_{38}H_{55}KO_4$ verlangt 6,3% K.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode ergab:

545 537 540 602 564 547 Mittel: 575

$C_{38}H_{56}O_4$ verlangt 576.

Der Säure kann also die Formel $C_{38}H_{56}O_4$ gegeben werden.

Carielemisäure.

Als auch nach monatelangem Stehen sich Krystalle nicht mehr aus der Lösung abschieden und auch die amorphen Abscheidungen, wieder aufgelöst, keine Krystalle mehr lieferten, wurde die alkoholische Lösung mit salzsäurehaltigem Wasser ausgefällt, die Säure zunächst durch mehrfaches Fällen, dann mittelst Petroläther gereinigt. Die gereinigte Säure schmolz bei 120°. Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

1. 0,085 Substanz gaben 0,244 CO_2 und 0,0755 H_2O
2. 0,099 „ „ 0,285 „ „ 0,0875 „
3. 0,076 „ „ 0,219 „ „ 0,0748 „

	Gefunden in Prozenten:				Berechnet für
	1.	2.	3.	Im Mittel:	$C_{37}H_{56}O_4$:
C =	78,28	78,59	78,27	78,38	78,7
H =	9,87	9,82	9,81	9,83	9,89.

Die Säure ist optisch inaktiv. Sie wurde Carielemisäure genannt.

0,756 brauchten zur Sättigung 1,18 ccm $^n/_{10}$ KOH, entsprechend 6,08 % K. Die Formel $C_{37}H_{55}KO_4$ verlangt 6,4 % K.

Aetherisches Oel.

Die ätherische mit Alkalien erschöpfte Lösung wurde vom Aether befreit und mit Wasserdampf destilliert. Das hellgelbe Oel besaß einen Geruch nach Terpentin, Dill und Zitronen.

Bitterstoff.

Der im Destillationswasser enthaltene Bitterstoff war in reiner Form nicht zu erhalten.

Amyrin.

Der vom Wasser getrennte Destillationsrückstand wurde in Aetheralkohol gelöst zur Krystallisation gestellt. Nach kurzer Zeit schieden sich Nadeln und Drusen aus, die sich leicht in Aether, Chloroform, Benzol, Essigäther, Toluol und heißem Alkohol lösten. In Alkalien waren dieselben ganz unlöslich. Die Lösung in Benzol drehte rechts,

1. $D = +\ 90^0\,29'$
2. $D = +\ 90^0\,45'$

der Schmelzpunkt lag bei 175°.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,0844 Substanz gaben 0,2605 CO_2 und 0,0883 H_2O

Gefunden:	Berechnet für $C_{30}H_{50}O$:
C = 84,17	84,51
H = 11,62	11,74.

Das Amyrin wurde in der üblichen Weise in α- und β-Amyrin getrennt. Es wurde benzoyliert und das Benzoat mit 80%igem Alkohol extrahiert. Das α-Amyrinbenzoat ging in Lösung, das β-Amyrinbenzoat blieb zurück.

α-Amyrinbenzoat bildete nach wiederholtem Umkrystallisieren schöne lange Prismen vom Schmp. 191,5—192°. Die Elementaranalyse ergab:

0,152 Substanz gaben 0,4656 CO_2 und 0,1422 H_2O

Gefunden:	Berechnet für $C_{30}H_{49}O(C_6H_5CO)$:
C = 83,15	83,79
H = 10,34	10,13.

Bei der Hydrolyse mit 5%igem alkoholischem KOH wurde α-Amyrin abgeschieden. Nach dem Umkrystallisieren schmolz dasselbe bei 182°, gab bei den Cholesterinreaktionen die gleichen Farben, wie sie vom Amyrin bekannt sind, und lieferte bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

0,0954 Substanz gaben 0,2951 CO_2 und 0,1001 H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{30}H_{50}O$:
C = 84,36	84,5
H = 11,65	11,7.

β-Amyrinbenzoat schmilzt, aus Petroläther krystallisiert, bei 228—229°. Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

0,0953 Substanz gaben 0,2932 CO_2 und 0,0869 H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{30}H_{49}O(C_6H_5CO)$:
C = 83,9	83,79
H = 10,3	10,13.

β-Amyrinbenzoat verseift sich langsam. Das bei der Hydrolyse abgeschiedene β-Amyrin schmilzt nach dem Umkrystallisieren bei 192° und liefert bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

0,1235 Substanz gaben 0,382 CO_2 und 0,1298 H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{30}H_{50}O$:
C = 84,36	84,5
H = 11,67	11,7.

Carieleresen.

Als auch nach wiederholten Krystallisationsversuchen aus den amorphen Abscheidungen keine Krystalle mehr zu erhalten waren wurde die Lösung ausgefällt, die Fällung öfter wiederholt, gut gewaschen und getrocknet. Das Resen war farblos, schmolz bei 75—76°, war optisch inaktiv, löste sich leicht in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol etc.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

1. 0,0586 gaben 0,168 CO_2 und 0,0684 H_2O
2. 0,1324 „ 0,3806 „ „ 0,1499 „
3. 0,1283 „ 0,3688 „ „ 0,1473 „

	Gefunden in Prozenten: 1.	2.	3.	Im Mittel:	Berechnet für $C_{24}H_{46}O_2$:
C =	78,18	78,39	78,39	78,32	78,7
H =	12,96	12,58	12,7	12,73	12,5.

Der Körper wurde Carieleresen genannt.

Das Caricari-Harz verhält sich also ganz wie ein Elemi und ist demnach in diese Gruppe einzureihen. Auffallend ist der geringe Gehalt an Amyrin, dem ein hoher Gehalt an Resen gegenübersteht.

Das Caricari-Elemi zeigt folgende prozentische Zusammensetzung:

I. Harzsäuren:
an Ammonkarbonat gehend
Isocarieleminsäure = $C_{38}H_{56}O_4$ 5
an Soda gehend
Carieleminsäure = $C_{38}H_{56}O_4$ 12
Carielemisäure = $C_{37}H_{56}O_4$ 20
II. Amyrin = $C_{30}H_{50}O$ 3
III. Resen, Carieleresen = $C_{24}H_{46}O_2$ 40
IV. Aetherisches Oel 3
V. Bitterstoff, Verlust, Verunreinigungen etc. . . . . 17.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Laboratorium von Dr. W. Schwabe-Leipzig.

Die quantitative Bestimmung des Phosphors im Phosphoröl und ähnlichen Präparaten.

Von J. Katz.

(Eingegangen den 11. I. 1904.)

In einer Mitteilung auf der Naturforscherversammlung zu Kassel habe ich bereits kurz auf die Schwierigkeiten hingewiesen, welche sich uns bei der quantitativen Bestimmung des elementaren Phosphors entgegenstellen und gleichzeitig eine Modifikation des Straub'schen Verfahrens angegeben, welche eine exakte Bestimmung des Phosphors auf glatte und schnelle Weise innerhalb eines Tages ermöglicht. Ich habe damals von detaillierten Angaben meiner zu diesem Zweck angestellten Versuche sowie von Anführung der Beleganalysen für die

Genauigkeit des Verfahrens wegen der beschränkten Zeit abgesehen, und möchte im folgenden das Fehlende in dieser Richtung nachholen.

Liegt der Phosphor in Substanz vor ohne Gegenwart irgend welcher organischer Stoffe oder gemengt mit nicht flüchtigen und nicht fettigen organischen Körpern, so bietet seine quantitative Bestimmung keinerlei Schwierigkeiten, da man ihn leicht im Kohlensäurestrom mit Wasserdämpfen übertreiben und in Silbernitratlösung auffangen kann[1]), oder, falls keine anderen phosphorhaltigen Körper vorhanden sind, direkt mit Salpetersäure unter Zusatz von etwas Jod oxydieren und nach der Fällung mit Magnesiamixtur als Magnesiumpyrophosphat zur Wägung bringen kann. Auch läßt sich der im reinen Zustande vorliegende Phosphor sehr genau und leicht nach dem von Rupp[2]) angegebenen Verfahren durch Titration in Schwefelkohlenstofflösung mit wässeriger Jodjodkaliumlösung bestimmen.

Dieser Fall wird aber nur sehr selten vorliegen, vielmehr interessiert den Chemiker und insbesondere den Apotheker in weit höherem Maße die Bestimmung des elementaren Phosphors in seinen öligen Lösungen (Phosphorlebertran, Phosphoröl etc.), in alkoholischer Lösung (homöopathische Phosphortinktur) und in der neuerdings von Ecalle empfohlenen Glyzerinlösung.

Bei diesen Lösungen sind die eben erwähnten Verfahren nicht anwendbar. Würde man die sonst sehr elegante Rupp'sche Methode anwenden, so würde man infolge Addition des Jods durch die Oelsäure des betr. Oeles einen zu großen Jodverbrauch und damit zu hohen Phosphorgehalt finden. Bei der Destillation mit Wasserdämpfen, die von Jolles[3]) bei Phosphoröl empfohlen ist, geht aus öligen Phosphorlösungen nur ein geringer Teil des Phosphors über, wie Ekroos[4]) gezeigt hat. Letzterer wies die Unanwendbarkeit auch für mehrere andere Verfahren nach, so die Oxydation mit Jod, mit Brom und mit Salpetersäure. Da es diesem Autor auf keine Weise (auch nicht mit der noch zu beschreibenden Silbernitratmethode) gelang, den Phosphor des Phosphoröles quantitativ wiederzufinden, so nahm er an, daß ein Teil des Phosphors durch das Oel organisch gebunden sei, und sich so der Bestimmung entziehe, eine Annahme, die jedoch durch meine unten angeführten Versuche als widerlegt gelten darf.

Von anderen Vorschlägen zur Bestimmung des Phosphors im Phosphoröl erwähne ich den von Seyda[5]), der das Oel mit Salpetersäure erwärmt, ein-

[1]) A. Hilger, Jahresber. d. Pharm. 1897, S. 815.
[2]) Arch. f. Pharm. 1903, S. 321.
[3]) Wien. med. Presse 1897, No. 18, d. Pharm. Ztg. 1901, S. 69.
[4]) Arch. f. Pharm. 1898, S. 630.
[5]) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1897, I., d. Pharm. Ztg. 1897, S. 155 u. 156.

dampft und mit Soda und Salpeter schmilzt. Es ist dies ein Verfahren, das seit langem zur Bestimmung von gebundenem Phosphor in organischen Substanzen angewandt wird[1]), und es wird daher bei ihm natürlich auch alle der nicht elementare, sondern als anorganisch oder organisch gebunden vorhandene Phosphor gefunden werden. Die von Paul Gerlinger[2]) ausgearbeitete Methode, welche auf der Beobachtung der unteren Temperatur beruht, bei welcher zuerst ein Leuchten des zu prüfenden Phosphoröles auftritt, dürfte einerseits wegen der Umständlichkeit des Verfahrens, andererseits aber auch wegen des völligen Versagens bei Phosphorölen etwas höherer Konzentration mehr problematisches Interesse beanspruchen, ganz abgesehen davon, daß ein Chemiker stets lieber zu einer exakt chemischen Methode greifen wird.

Für annähernde Versuche dagegen recht brauchbar ist das Verfahren von E. Louise[3]), der den Phosphorgehalt durch Titration des in Aceton gelösten Phosphoröles mit einer Silbernitratlösung von bekanntem Gehalt bestimmen läßt. Dies Verfahren ergibt allerdings, wie gesagt, nur Annäherungswerte.

Die in der letzten Zeit am häufigsten angewandte Methode beruht auf einer Fällung des elementaren Phosphors mit Silbernitrat, Oxydieren des Phosphorsilberniederschlages mit Salpetersäure oder Königswasser und Fällen der gebildeten Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumphosphat. Die Fällung des Phosphorsilbers wird nach Glücksmann[4]) in einer Acetonlösung des Oeles mit wässeriger Höllensteinlösung, nach Fränkel[5]) in einer ätherischen Lösung des Oeles mit heißer alkoholischer Silbernitratlösung vorgenommen, und nach Stich[6]) wird eine Lösung des Oeles in Benzol mit einer Lösung von Silbernitrat in Aceton gefällt, doch scheint der letztere Analytiker später die von Glücksmann empfohlene Fällung in Acetonlösung akzeptiert zu haben[7]). Die Resultate, welche mit dieser Methode erhalten wurden, betragen bei Fränkels Versuchen 90% des vorhandenen Phosphors, während Stich bei seinen ersten Analysen[7]) 85 und 86%, bei den in jüngster Zeit veröffentlichten[8]) dagegen 89,5%, ja in einem Falle sogar 95,3% des vorhandenen Phosphors zur Wägung bringen konnte.

Die negativen Versuche von Ekroos[9]) im Verein mit den anfangs ungünstigeren und erst später durch eine infolge lang andauernder Uebung erworbenen Routine ermöglichten besseren Resultate von Stich beweisen aber wohl schon zur Genüge, daß es nicht so ganz einfach ist, nach der eben

---

[1]) Fresenius, Quant. Analyse Bd. II, § 189 und Hammersten, Ztschr. f. physiol. Chem. Bd. 8, S. 257.

[2]) Zentralbl. f. inn. Med. 1902. No. 14, d. Chem. Repert. 1902, S. 126.

[3]) Compt. rend. 129, S. 394 d. Jahresber. d. Pharm. 1899, S. 507.

[4]) Wien. med. Presse 1901, No. 3, d. Jahresber. d. Pharm. 1901, S. 419.

[5]) Pharm. Post 1901, S. 117, d. Jahresber. d. Pharm. 1901, S. 418.

[6]) Wien. klin. Wchschr. 1901, S. 177, d. Chem. Repert. 1901, S. 96.

[7]) Pharm. Ztg. 1902, S. 500 u. 501.

[8]) Pharm. Ztg. 1903, S. 343.

[9]) Arch. d. Pharm. 1898, S. 630.

besprochenen Silberacetonmethode wirklich exakte Resultate zu erzielen Meine in dieser Richtung angestellten Versuche haben mir denn auch gezeigt, daß man trotz der größten Sorgfalt nicht bei jeder Analyse auf eine glückliche Beendigung rechnen darf, manches Mal ist der Phosphorsilberniederschlag so widerspenstig, daß er auf keine Weise sich abfiltrieren läßt. Verzögert sich aber die Filtration dieses Niederschlages nur etwas, so schlägt sich leicht Wasserdampf auf dem Filter nieder. Hierdurch wird, wie A. Hilger[1]) gezeigt hat, aus dem Phosphorsilber elementares Silber und phosphorige Säure gebildet, letztere wird durch die aus dem Silbernitrat freigewordene Salpetersäure zu Phosphorsäure oxydiert, die Phosphorsäure geht in das Filtrat über und entzieht sich dadurch der Bestimmung. Will daher der Phosphorsilberniederschlag nicht gleich ordentlich filtrieren, so tut man gut, die Analyse zu verwerfen und eine neue anzusetzen.

Anhangsweise hinweisen möchte ich noch auf die von Stich[2]) als nicht unmöglich bezeichnete Bestimmung des Phosphors aus der elektrischen Leitfähigkeit. Ein für physikalisch-chemische Methoden schwärmender Arbeiter könnte sich ja vielleicht für dieses Problem begeistern, wenn nicht den Luftschlössern des genannten Forschers leider nicht weniger wie jede reale experimentelle Unterlage fehlte.

Ich begrüßte es daher mit Freude, als W. Straub, im Heft 5 des Archivs der Pharmazie vom Jahre 1903, seine mir recht expeditiv scheinende Methode veröffentlichte, und ich machte mich sofort daran, dieselbe nachzuprüfen.

Straub läßt bekanntlich das zu prüfende Phosphoröl mit einer überschüssigen Menge einer 5%igen wässerigen Kupfersulfatlösung kräftig durchschütteln, bis sich eine beständige schwarze Emulsion gebildet hat, die sich außer durch den Augenschein auch durch das eigentümliche Knacken beim Schütteln verrät. Diese Emulsion läßt er mit Luft solange schütteln, bis die dunkle Farbe verschwunden ist, bewirkt durch Zugabe von Salpetersäure eine Scheidung der Emulsion, trennt die wässerige Flüssigkeit vom Oel, wäscht letzteres mit Wasser nach und bestimmt in den wässerigen Ausschüttelungen die Phosphorsäure nach der bekannten Molybdänmethode.

Der chemische Vorgang bei dieser Reaktion ist der, daß sich aus dem Kupfersulfat freie Schwefelsäure abspaltet, welche in einem besonderen von Straub mitgeteilten Fall[3]) auf 44% der Flüssigkeit anstieg (es war konzentrierte Kupfersulfatlösung angewandt, die durch festes Kupfersulfat konzentriert erhalten wurde). Gleichzeitig bildet sich aus dem Phosphor mit dem freigewordenen Kupfer ein schwarzer pulverförmiger Körper, den Straub Kupferphosphür nennt und von dem er es dahingestellt sein läßt, ob er als P_2Cu_3 oder P_2Cu_5 oder als ein Gemenge dieser beiden Verbindungen aufzufassen sei. Wird dieses Kupferphosphür in saurer Lösung mit Luft geschüttelt, so wird der Phosphor des Phosphürs zu Phosphorsäure oxydiert und das Kupfer geht in der freien Säure als Salz wieder in Lösung. Das

[1]) Jahresber. d. Pharm. 1897, S. 816.
[2]) Pharm. Ztg. 1903, S. 343.
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1903, S. 463 u. 465.

Ende dieser Oxydation gibt sich sehr elegant durch Verschwinden der dunklen Färbung zu erkennen. Die gebildete Phosphorsäure läßt sich dann natürlich in der wässerigen Lösung leicht bestimmen.

Straub fügt einige Beleganalysen an, bei denen er an Stelle von je 0,005 g Phosphor in 5 resp. 15 g Oel gelöst 0,0045[1]) und 0,0047 g Phosphor wiedergefunden hat. Diese geringen Mengen von vorhandenem Phosphor dürften jedoch die Beweiskräftigkeit der Analysen etwas beeinträchtigen, da Differenzen von 0,001 sich bei gewichtsanalytischer Bestimmung der Phosphorsäure sehr leicht oder fast stets ereignen und schon erhebliche Aenderungen des Resultates veranlassen. Ich nahm daher von vornherein größere Mengen Phosphor zu meinen Bestimmungen, um die Genauigkeit der Methode zu erproben.

Hier stellte sich nun eine Schwierigkeit ein. Hatte schon Straub bei seinen geringen Phosphormengen bei ruhigem Stehenlassen der Mischung drei Tage warten müssen, bis sich der Niederschlag von Phosphorkupfer entfärbte und oxydierte, eine Frist, die er durch anhaltendes Schütteln auf vier Stunden abkürzen konnte, so wollte es mir bei den in Arbeit genommenen Quantitäten von etwa 0,09 g Phosphor selbst nach 36stündigem Schütteln in der Schüttelmaschine nicht gelingen, das Ende der Oxydation herbeizuführen. Auch Durchleiten von Luft in feinem Strahl führte erst nach etwa fünf Tagen zum Ziel.

Eine brauchbare Methode muß aber unter allen Umständen die Forderung erfüllen, daß sie sich für alle vorkommenden Substanzmengen und in absehbarer Zeit ausführen läßt. Ich suchte daher für die so langsam verlaufende Oxydation nach einem geeigneten Beschleunigungsmittel und fand ein solches im Wasserstoffsuperoxyd. Durch diesen Körper kann man eine große Menge aktiven Sauerstoff in leicht abspaltbarer Form in die Flüssigkeit bringen, der die Oxydation, die vorher ein mehrtägiges Schütteln resp. Luftdurchleiten verlangte, in Teilen einer Minute beendet. Noch schneller, ja fast momentan gestaltete sich die Entfärbung und Oxydation des Kupferphosphürs, als ich der schwarzen Emulsion zuerst Aether und dann Wasserstoffsuperoxyd zusetzte. Diese durch Aetherzusatz bewirkte intensivere Wirkung des Wasserstoffsuperoxydes beruht jedenfalls darauf, daß das Wasserstoffsuperoxyd infolge seiner Löslichkeit sowohl in wässerigen als auch ätherischen Flüssigkeiten schneller auch auf die von Fett umschlossenen Kupferphosphürteilchen einwirken kann. Der Aetherzusatz hat außerdem den großen Vorteil, daß durch ihn eine sehr schnelle Trennung der wässerigen Schicht von der Fettschicht erzielt wird, da die letztere durch ihn sowohl spezifisch leichter, als auch viel leichter beweglich gemacht wird.

---

[1]) Die von Straub angegebene Zahl 0,004699 beruht auf einem Rechenfehler.

Einen weiteren unnötigen Zeitaufwand erfordert bei der Straub'schen Methode die Fällung der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode. Da in der oxydierten Flüssigkeit von Schwermetallen nur das Kupfer vorhanden ist, das aus ammoniakalischer Lösung nicht ausfällt, und von Säuren neben Phosphorsäure nur die Schwefelsäure, so untersuchte ich die quantitative Abscheidbarkeit der Phosphorsäure bei Gegenwart von Kupfersulfat.

Ca. 2,5 g krystallisiertes Natriumphosphat wurden in 100 ccm Wasser gelöst und je 20 ccm dieser Lösung nach dem Alkalischmachen mit Ammoniak[1]) 1. für sich allein, 2. unter Zusatz von 20 ccm 7%iger Magnesiumsulfatlösung und 3. unter Zusatz von 20 ccm 6,5%iger Kupfersulfatlösung mit Magnesiamixtur gefällt und wie bekannt weiter behandelt.

Im Fall 1 wurden erhalten 0,1562 $Mg_2P_2O_7$ = 0,505 $Na_2HPO_4 + 12$ aq. = 2,525%.

Im Fall 2 wurden erhalten 0,1676 $Mg_2P_2O_7$ = 0,541 $Na_2HPO_4 + 12$ aq. = 2,705%.

Im Fall 3 wurden erhalten 0,1588 $Mg_2P_2O_7$ = 0,513 $Na_2HPO_4 + 12$ aq. = 2,565%.

Hiernach findet man bei Zusatz von Kupfersulfat zwar etwas zu viel Phosphorsäure, dagegen noch bedeutend mehr bei Zusatz von äquimolekularen Mengen von Magnesiumsulfat, und es müssen daher bei Kupfersulfatzusatz nicht die Cu-Ionen, sondern die SO_4-Ionen für diesen Fehler verantwortlich gemacht werden, da sie die Bildung basischer schwerlöslicher Magnesiumsalze begünstigen.

Ich schaltete daher für die Folge bei meinen Versuchen die Schwefelsäure ganz aus, indem ich statt des Kupfersulfates das Kupfernitrat zur Bildung des Kupferphosphürniederschlages heranzog. Durch Versuche hatte sich herausgestellt, daß jedes sauerstoffhaltige Kupfersalz zu diesem Zweck verwendbar ist, während die Haloïdverbindungen des Kupfers (angewandt wurde z. B. eine 5%ige Kupferchloridlösung) erst nach sehr langem und intensivem Schütteln mit Phosphoröl den Kupferphosphürniederschlag liefern. Das Kupfernitrat scheint nach meinen Beobachtungen noch den weiteren Vorteil zu bieten, daß die Oxydation des Kupferphosphürs durch eine geringere Menge Wasserstoffsuperoxyd und in noch kürzerer Zeit als beim Sulfat erfolgt.

Nach diesen Vorversuchen gestaltete ich das Straub'sche Verfahren in folgender Weise um:

---

[1]) Der Zusatz von Ammoniak muß abweichend von der sonst gültigen Regel vor dem Zusatz der Magnesiamixtur erfolgen, um das Mitausfallen von Kupferphosphat zu vermeiden.

10,0 g Phosphoröl werden in einem Scheidetrichter mit 20 ccm einer 5%igen Kupfernitratlösung heftig geschüttelt, bis die Bildung einer beständigen schwarzen Emulsion erreicht ist. Darauf werden 50 ccm Aether und in kleinen Portionen 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd oder soviel zugegeben, daß beim kräftigen Umschütteln die Schwarzfärbung völlig verschwindet. Die wässerige Flüssigkeit wird von der Aetherlösung getrennt, letztere noch dreimal mit je 10 bis 20 ccm Wasser ausgeschüttelt und die vereinigten Ausschüttelungen nach Zugabe einiger Tropfen Salzsäure auf dem Wasserbade bis auf 10 bis 20 ccm eingedampft. Die Flüssigkeit wird von ausgeschiedenen Fetttröpfchen (eventuell nach Zusatz noch einer geringen Menge Salzsäure) abfiltriert, das Filtrat mit soviel Ammonflüssigkeit versetzt, daß der anfangs gebildete Niederschlag sich wieder löst, und die Phosphorsäure in bekannter Weise mit Magnesiamixtur gefällt und zur Wägung gebracht.

Ich führte nun nach dieser modifizierten Methode verschiedene Kontrollanalysen mit genau gewogenen Mengen Phosphoröles von bekanntem Gehalt, wie auch Bestimmungen des in gesättigten Phosphorölen enthaltenen Phosphors aus.

Die Lösungen von Phosphor in Oel mit bestimmtem Gehalt wurden folgendermaßen hergestellt: Ein annähernd gewogenes Stück Phosphor wurde in einem Reagensglase unter Wasser geschmolzen und durch Einstellen in kaltes Wasser wieder erstarren gelassen. Der Phosphor nimmt hierbei die Form einer Linse mit ganz glatten Flächen an, läßt sich daher leicht und sauber mit Fließpapier abtrocknen und in einem kleinen verschlossenen Wägezylinder genau wägen. Das gewogene Stück Phosphor wird sofort in eine Medizinflasche geworfen, in der sich eine genau gewogene Menge Oel befindet. Der mit Luft erfüllte Raum der Medizinflasche wird durch Einleiten von Kohlensäure von der Luft befreit, die Flasche verkorkt und mit Bindfaden verschnürt, langsam im Wasserbade bis zum völligen Schmelzen des Phosphors erwärmt und darauf in der Schüttelmaschine eine bis zwei Stunden lang heftig geschüttelt.

In ähnlicher Weise wurden die später zu erwähnenden gesättigten Phosphoröle angefertigt, natürlich wurden hierbei nur roh gewogene überschüssige Mengen Phosphor genommen (durchschnittlich 5 g Phosphor auf 200 g Oel). Von einer Filtration der Phosphoröle habe ich in allen Fällen abgesehen, dort wo keine gesättigte Lösung entsteht, wäre sie sowieso überflüssig gewesen und wie einige Versuche lehrten, ließ sich bei der Filtration trotz Anwendung eines vorher mit Kohlensäure gefüllten Sander'schen Zigarettenfilters eine Oxydation des gelösten Phosphors und damit verbunden eine Verschmierung des Phosphoröles nicht vermeiden. Die Klärung wurde vielmehr durch

Absetzenlassen bewirkt, was wegen des hohen spezifischen Gewichtes des Phosphors sehr schnell und exakt vor sich geht. Die Entnahme aus den Gefäßen geschah mit Hilfe einer Pipette, welche nur bis zur Mitte der Flüssigkeit eintauchte. Die Proben zu sämtlichen Analysen ein und desselben Oeles wurden mit einer großen Pipette gleichzeitig entnommen, in die einzelnen tarierten Scheidetrichter verteilt und auf der Analysenwage bis auf Zentigramme genau gewogen. Nur so ließ sich eine genaue Gleichmäßigkeit erzielen, da sich der Phosphorgehalt wenigstens bei gesättigten Phosphorölen durch Oxydation schon durch kurzes Oeffnen des Korkes ändern kann.

Bei Ausführung der Bestimmungen ist noch folgendes zu beachten: Da das käufliche Wasserstoffsuperoxyd der besseren Haltbarkeit wegen häufig mit Phosphorsäure versetzt ist, so muß man es für unseren Zweck auf diese Verunreinigung prüfen. Ist kein phosphorsäurefreies Wasserstoffsuperoxyd zu beschaffen, so muß man den Phosphorsäuregehalt durch Fällen mit Magnesiamixtur bestimmen und die entsprechende, ermittelte Menge von der bei der Analyse des Oeles gefundenen in Abzug bringen. Will man weiter bei einem Phosphoröl die Menge des in oxydierter Form vorhandenen Phosphors berücksichtigen, so kann dies in der Weise geschehen, daß man das Oel vor der Behandlung mit Kupfernitratlösung erst mit Wasser, das mit Kohlensäure gesättigt ist, ausschüttelt und in der Ausschüttelung den oxydierten Phosphor bestimmt. Man muß hierbei den lufterfüllten Raum oberhalb der Flüssigkeit in dem Scheidetrichter vor dem Schütteln ebenfalls mit Kohlensäure füllen.

Kontroll-Analysen.

0,4444 Phosphor werden in 75,00 Olivenöl gelöst.

13,09 dieser Lösung = 0,0776 Phosphor liefern 0,2778 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0776 Phosphor.

13,62 dieser Lösung = 0,0807 Phosphor liefern 0,2858 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0798 Phosphor.

Im ersten Versuch wurde also genau die vorhandene Menge Phosphor wiedergefunden, im zweiten Versuch ist ein Verlust von 0,0009 g Phosphor = 1,11% zu verzeichnen.

Weiter prüfte ich die Anwendbarkeit der Methode auf Lösungen von Phosphor in Schwefelkohlenstoff. 0,4630 Phosphor wurden in nach Rupp's Vorschrift gereinigtem Schwefelkohlenstoff gelöst und auf 100 ccm aufgefüllt.

10 ccm dieser Lösung = 0,0463 Phosphor lieferten:

1.	0,1650 $Mg_2P_2O_7$	=	0,0460	Phosphor	= 0,0003 g	Verlust	= 0,65% Verlust
2.	0,1654 „	=	0,0461	„	= 0,0002 „	„	= 0,43 „ „
3.	0,1648 „	=	0,0460	„	= 0,0003 „	„	= 0,65 „ „

Der Gehalt der Phosphorlösung wurde gleichzeitig durch die Rupp'sche Methode kontrolliert und zwar wurden je 10 ccm Phosphorlösung mit Seignettesalz und je 100 ccm $^n/_{10}$ Jodlösung versetzt und

1. nach einstünd. Schütteln,
2. nach einstünd. Schütteln, 16 stünd. Stehenlassen und einstünd. Schütteln
3. „ „ „ 24 „ „ „ zweistünd. „

mit Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. (Stärke als Indikator!) Hierbei wurden verbraucht:

1. 27,6 ccm $^n/_{10}$ Thiosulfat. Gebunden also 72,4 ccm $^n/_{10}$ Jodlösung = 0,0449 Phosphor = 3 % Verlust.
2. 25,95 ccm $^n/_{10}$ Thiosulfat. Gebunden also 74,05 ccm $^n/_{10}$ Jodlösung = 0,0459 Phosphor = 0,8 % Verlust.
3. 25,90 ccm $^n/_{10}$ Thiosulfat. Gebunden also 74,1 ccm $^n/_{10}$ Jodlösung = 0,04594 Phosphor = 0,75 % Verlust.

Es ist also eine sehr gute Uebereinstimmung der Resultate, die nach der Kupfernitratmethode wie auch nach der Titrationsmethode von Rupp mit Jod erhalten wurden, sowohl untereinander als auch mit der vorhandenen Menge Phosphor zu konstatieren. Gleichzeitig konnte ich beobachten, daß die von Rupp vorgeschriebene Wartezeit von 24 Stunden durch ein etwa zwei- bis dreistündiges Schütteln in der Schüttelmaschine völlig ersetzt werden kann. Ich sehe von Anführung weiterer Belege hierfür ab, da dies über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinausgeht.

Nachdem ich auf diese Weise die Genauigkeit der Methode hinreichend bewiesen hatte, ging ich daran zu untersuchen, als was das Kupferphosphür aufzufassen sei. Nach den Angaben von Straub[1]), der sich dabei auf Vogel[2]) und Sidot[3]) stützt, soll seine Zusammensetzung inkonstant sein, was nicht Wunder nimmt, wenn man die leichte Zersetzlichkeit durch den Luftsauerstoff berücksichtigt. In der Tat erhielt ich denn auch keinerlei irgend übereinstimmende Resultate, als ich Lösungen von Phosphor in Schwefelkohlenstoff mit Kupfersulfatlösung schüttelte, den entstehenden Niederschlag abfiltrierte, mit Wasser, Alkohol und Aether auswusch, im Vakuumexsikkator trocknete, zur Wägung brachte und in ihm erst dann nach der Oxydation den Phosphor und das Kupfer bestimmte. Ich mußte daher auf das Trocknen und Wägen verzichten, fällte das Kupferphosphür durch Schütteln einer Phosphorlösung in Schwefelkohlenstoff mit Kupfersulfatlösung, setzte eine genügende Menge Aether zu, um den Schwefelkohlenstoff auf der wässerigen Flüssigkeit schwimmen zu machen, ließ die Flüssigkeit im Scheidetrichter sich trennen und klären, was

[1]) Ztschr. f. anorg. Chemie 1903, S. 462.
[2]) Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 8, 1836, S. 109.
[3]) Compt. rend. 1877, S. 1454.

in einigen Augenblicken geschieht und filtrierte nur die wässerige Flüssigkeit, welche fast alles Phosphorkupfer suspendiert enthielt, durch einen Gooch'schen Tiegel auf einer Asbestschicht an der Saugpumpe ab, wusch den Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Aether und brachte ihn sofort mit dem Asbest zusammen in einen Erlenmeyer'schen Kolben in verdünnte Salpetersäure. Durch Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd wurde das Phosphorkupfer oxydiert und die Flüssigkeit darauf filtriert.

In drei Versuchen bestimmte ich dann die gebildete Phosphorsäure und das Kupfer auf verschiedene Weise.

Die Phosphorsäure wurde in allen drei Versuchen nach dem Alkalischmachen mit Ammoniak durch Magnesiamixtur gefällt und als Magnesiumpyrophosphat zur Wägung gebracht. Das Filtrat vom Phosphatniederschlag wurde das erste Mal direkt eingedampft, in Salzsäure gelöst und das Kupfer nach der Rose'schen Methode als Kupfersulfür bestimmt.

Es wurden hierbei gefunden:

$$0{,}5186\ Mg_2P_2O_7 = 0{,}1448\ \text{Phosphor}$$
$$0{,}3910\ Cu_2S = 0{,}3120\ \text{Kupfer.}$$

Dividiert man durch die entsprechenden Atomgewichte, so kommt auf 1 Atom Phosphor 1,06 Atome Kupfer.

Im zweiten Versuch wurde das Filtrat vom Phosphatniederschlag mit überschüssiger Salpetersäure eingedampft. Der Rückstand wurde in 20 g 25%iger Salpetersäure gelöst, mit Wasser auf 200 ccm aufgefüllt und mit einem Strom von 0,2—0,3 Ampère bei ca. 2,6 Volt Spannung und einer Elektrodenfläche von 80 qcm, sodaß also $N_{D_{100}} = 0{,}25$—$0{,}38$ A. war, das Kupfer in 12 Stunden elektrolytisch ausgefällt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, getrocknet und gewogen.

Es wurden hierbei erhalten:

$$0{,}1214\ Mg_2P_2O_7 = 0{,}0339\ \text{Phosphor,}$$
$$0{,}0816\ \text{metallisches Kupfer.}$$

Dies entspricht einem Verhältnis von 1 Atom Phosphor auf 1,16 Atome Kupfer.

Beim dritten Versuch endlich wurde nach dem Ausfällen der Phosphorsäure das Filtrat mit Schwefelsäure in geringem Ueberschuß eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, mit 12 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 1 g Harnstoff versetzt, auf 200 ccm aufgefüllt und mit einem Strom von 0,8 Ampère und ca. 3,2 Volt Spannung bei 80 qcm Elektrodenfläche, $N_{D_{100}}$ also = 1,0 A., in drei Stunden das Kupfer ausgeschieden.

Hierbei resultierten:

0,3412 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0953 Phosphor,
0,1990 metallisches Kupfer

oder durch die Atomgewichte dividiert 1 Atom Phosphor auf 1,027 Atome Kupfer.

Es wurden also gefunden:

1. Auf 1 Atom Phosphor 1,06 Atome Kupfer,
2. „ 1 „ „ 1,16 „ „
3. „ 1 „ „ 1,027 „ „

Berücksichtigt man, daß das Phosphorkupfer sehr leicht zersetzlich ist durch den Luftsauerstoff, wobei primär metallisches Kupfer und Phosphorsäure sich bildet[1]), so ist es leicht begreiflich, daß trotz sehr schnellen Arbeitens eine geringe Menge spontan gebildeter Phosphorsäure beim Auswaschen des Niederschlages mit ins Filtrat gehen kann, während eine entsprechende Menge metallisches Kupfer zurückbleibt und natürlich zuviel gefunden werden muß.

Jedenfalls glaube ich, berechtigt zu sein, wenn ich den Phosphorkupferniederschlag als aus gleichen Molekülen Kupfer und Phosphor zusammengesetzt anspreche und ihm die Formel P_2Cu_2 zuerteile. Die Reaktion bei der Bildung des Kupferphosphürs ist dann folgende. Der Phosphor bindet das Kupfer des Kupfernitrates zu Cu_2P_2. Der Säurerest bildet mit dem Wasserstoff des Wassers wieder freie Säure, während der hierdurch frei gewordene Sauerstoff einen Teil des Kupferphosphürs oxydiert. Hiermit stimmt auch die Beobachtung, daß in der Mischung von Phosphor- mit Kupfersalzlösung von Anfang an eine starke Phosphorsäurereaktion mit Magnesiamixtur nachweisbar ist. Man kann daher mit Uebergehung der einzelnen Phasen folgende zusammengezogene Gleichung für die Reaktion aufstellen:

$$14\,P + 14\,Cu(NO_3)_2 + 10\,H_2O = 5\,P_2Cu_2 + 4\,Cu(NO_3)_2 + 2\,P_2O_5 + 20\,HNO_3$$

oder in zwei Phasen:

$$14\,P + 14\,Cu(NO_3)_2 + 14\,H_2O = 7\,P_2Cu_2 + 28\,HNO_3 + 14\,O,$$
$$14\,O + 2\,P_2Cu_2 + 8\,HNO_3 + 2\,H_2O = 4\,H_3PO_4 + 4\,Cu(NO_3)_2.$$

Weiter habe ich nach der von mir ausgearbeiteten Methode den Phosphorgehalt in verschiedenen, gesättigten Phosphorölen bestimmt. Es war dies von Interesse für die Beantwortung der Frage, ob in Rücksicht auf die Löslichkeit des Phosphors irgend einem Oel der Vorzug zu geben sei. Bekanntlich wurde dem Mandelöl unter den Oelen das größte Lösungsvermögen für Phosphor zugeschrieben.

[1]) W. Straub, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1903, S. 460 ff.

während andererseits Binz[1]) das Phosphorsesamöl an Stelle des Phosphorlebertrans anzuwenden empfiehlt.

Die Phosphoröle waren alle auf die oben beschriebene Weise hergestellt und ergaben folgende Resultate:

Phosphormandelöl.

15,17 Phosphormandelöl lieferten 0,6090 $Mg_2P_2O_7$ = 0,1700 Phosphor = 1,12% Phosphor.

13,49 Phosphormandelöl lieferten 0,5512 $Mg_2P_2O_7$ = 0,1540 Phosphor = 1,14% Phosphor.

Das Mittel der Analysenresultate beträgt 1,13% Phosphor.

Nach den Stich'schen Analysen[2]) enthält gesättigtes Phosphormandelöl auf analogem Wege wie das meinige bereitet 1,20% Phosphor, während es demselben Forscher gelang, durch Stehenlassen von Mandelöl mit überschüssigem Phosphor und häufiges Umschütteln nach 14 Tagen ein Oel mit dem Phosphorgehalt von 1,33% herzustellen. Hiernach könnte man zu dem Schluß kommen, daß durch längeres Stehenlassen von überschüssigem Phosphor in Oel gesättigtere Lösungen herstellbar wären, als durch Lösen von Phosphor in erwärmtem Oel und Wiederausscheidenlassen des überschüssigen Phosphors beim Erkalten. Dies steht aber mit allen bisherigen Erfahrungen von physikalisch-chemischer Seite über die Löslichkeit fester Stoffe in Flüssigkeiten in diametralem Gegensatz, da infolge der Uebersättigungserscheinungen beim Erkalten heiß gesättigter Lösungen wohl ein zu hoher Prozentsatz gelöst bleiben kann, niemals aber solche Lösungen einen geringeren Gehalt aufweisen können, als eine durch Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur hergestellte gesättigte Lösung. Die Differenz in den Stich'schen Angaben läßt sich also wohl nur durch Temperaturunterschiede erklären, bei denen die Oele aufbewahrt wurden. Jedenfalls dieselbe Ursache werden auch die Abweichungen haben, welche meine Analysenresultate gegenüber den Stich'schen aufweisen. Da unter Zimmertemperatur solche von 14—20° verstanden werden können, so müßte für ganz exakte Versuche ein Thermostat in Anwendung gebracht werden. Die Resultate meiner zu Vergleichszwecken ausgeführten Versuchsreihen sind aber insofern gut untereinander vergleichbar, als die Oele nebeneinander in einem durch einen Dauerbrandofen Tag und Nacht gleichmäßig erwärmten Zimmer aufbewahrt und die Bestimmungen selbst innerhalb weniger Tage ausgeführt wurden.

---

[1]) Zentralbl. f. inn. Med. 1902, No. 14; durch Chem. Rep. 1902, S. 126.

[2]) Pharm. Ztg. 1903, S. 343.

Phosphorolivenöl.

9,24 Phosphorolivenöl lieferten 0,3600 $Mg_2P_2O_7$ = 0,1005 Phosphor = 1,09% Phosphor.

6,38 Phosphorolivenöl lieferten 0,2496 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0697 Phosphor = 1,09% Phosphor.

14,09 Phosphorolivenöl lieferten 0,5440 $Mg_2P_2O_7$ = 0,1520 Phosphor = 1,08% Phosphor.

7,70 Phosphorolivenöl lieferten 0,2986 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0834 Phosphor = 1,08% Phosphor.

Das Phosphorolivenöl enthielt also 1,085% Phosphor. Es sind absichtlich mehrere, möglichst verschiedene (6,38—14,09) Mengen zur Untersuchung verwandt worden, ohne daß dadurch die Resultate beeinflußt wurden.

Phosphorsesamöl.

10,19 Phosphorsesamöl lieferten 0,3878 $Mg_2P_2O_7$ = 0,1083 Phosphor = 1,06% Phosphor.

11,88 Phosphorsesamöl lieferten 0,4496 $Mg_2P_2O_7$ = 0,1258 Phosphor = 1,06% Phosphor.

9,81 Phosphorsesamöl lieferten 0,3764 $Mg_2P_2O_7$ = 0,1051 Phosphor = 1,07% Phosphor.

Das Phosphorsesamöl enthielt also 1,06% Phosphor, und es besitzt das Sesamöl die gleiche Lösungsfähigkeit für Phosphor wie das Olivenöl. Von Binz wurde, wie oben erwähnt, Phosphorsesamöl an Stelle von Phosphorlebertran empfohlen.

Phosphorarachisöl.

12,86 Phosphorarachisöl lieferten 0,5460 $Mg_2P_2O_7$ = 0,1525 Phosphor = 1,19% Phosphor.

9,13 Phosphorarachisöl lieferten 0,3910 $Mg_2P_2O_7$ = 0,1092 Phosphor = 1,20% Phosphor.

11,44 Phosphorarachisöl lieferten 0,4964 $Mg_2P_2O_7$ = 0,1387 Phosphor = 1,21% Phosphor.

Das Phosphorarachisöl enthielt also 1,20% Phosphor; der höchste Prozentsatz bei allen fetten, nicht trocknenden Oelen.

Phosphorrüböl.

9,43 Phosphorrüböl lieferten 0,3884 $Mg_2P_2O_7$ = 0,1084 Phosphor = 1,15% Phosphor.

11,67 Phosphorrüböl lieferten 0,4864 $Mg_2P_2O_7$ = 0,1358 Phosphor = 1,16% Phosphor.

11,36 Phosphorrüböl lieferten 0,4700 $Mg_2P_2O_7$ = 0,1312 Phosphor = 1,16% Phosphor.

Der Gehalt des Phosphorrüböles beträgt also 1,16% Phosphor.

Phosphorlebertran.

Von Phosphorlebertran wurden zwei Proben hergestellt.

13,30 Phosphorlebertran I lieferten 0,5432 $Mg_2P_2O_7$ = 0,1517 Phosphor = 1,14% Phosphor.

6,99 Phosphorlebertran I lieferten 0,2780 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0776 Phosphor = 1,11% Phosphor.

Das Mittel dieser beiden Analysen beträgt 1,125% Phosphor.

13,84 Phosphorlebertran II lieferten 0,5596 $Mg_2P_2O_7$ = 0,1563 Phosphor = 1,13% Phosphor.

8,99 Phosphorlebertran II lieferten 0,3642 $Mg_2P_2O_7$ = 0,1017 Phosphor = 1,13% Phosphor.

Die zweite Probe enthielt also 1,13% Phosphor, d. h. genau dieselbe Menge wie die erste Probe. Die erste Probe Phosphorlebertran wurde sofort nach Entnahme der für die Analysen nötigen Mengen wieder fest verschlossen, nachdem der Raum oberhalb des Trans in der Flasche mit Kohlensäure gefüllt war. Dann wurde die Flasche, in der sich von der Bereitung her eine große Menge überschüssiger Phosphor in kleinen Kügelchen befand, täglich viermal 5 Minuten lang geschüttelt und nach Ablauf von 3 Wochen erneut auf den Phosphorgehalt geprüft. Wie garnicht anders zu erwarten war, hatte sich hierbei der Phosphorgehalt nicht im mindesten geändert, eine Oxydation war durch die Kohlensäure verhindert und eine Zunahme des Phosphorgehaltes, wie sie Stich beobachtet haben will[1], ist schlechterdings unmöglich, wenn man nicht annehmen will, daß der Phosphor in kaltem Oel leichter löslich ist als in warmem. Die Analyse des nach 3 Wochen geprüften Lebertrans ergab:

14,33 Phosphorlebertran I lieferten 0,5740 $Mg_2P_2O_7$ = 0,1603 Phosphor = 1,12% Phosphor.

Um zu untersuchen, ob der Lebertran an sich Phosphor in einer solchen Bindung enthält, daß er bei der von mir benutzten Methode auch zur Bestimmung gelangt, wurden zwei blinde Analysen ausgeführt und zwar je 20,0 Lebertran mit 25 ccm Kupfernitratlösung geschüttelt etc. etc. wie oben angegeben. In beiden Fällen wurde kein Phosphorsäureniederschlag erhalten, ein Beweis dafür, daß, wenn wirklich Phosphor in irgend einer Form im Lebertran enthalten ist, was ja von Stich[1]) z. B. in Abrede gestellt wird, dieser Phosphor bei der Bestimmung mit Kupfernitrat jedenfalls nicht störend wirkt.

Phosphormohnöl.

17,78 Phosphormohnöl lieferten 0,7016 $Mg_2P_2O_7$ = 0,1960 Phosphor = 1,10% Phosphor.

[1]) Pharm. Ztg. 1903, S. 305.

11,17 Phosphormohnöl lieferten 0,4480 $Mg_2P_2O_7$ = 0,1251 Phosphor = 1,12 % Phosphor.

9,42 Phosphormohnöl lieferten 0,3714 $Mg_2P_2O_7$ = 0,1038 Phosphor = 1,10 % Phosphor.

Das Phosphormohnöl enthielt hiernach 1,11 % Phosphor.

Phosphorleinöl.

12,50 Phosphorleinöl lieferten 0,5056 $Mg_2P_2O_7$ = 0,1412 Phosphor = 1,13 % Phosphor.

11,85 Phosphorleinöl lieferten 0,4892 $Mg_2P_2O_7$ = 0,1366 Phosphor = 1,15 % Phosphor.

8,87 Phosphorleinöl lieferten 0,3688 $Mg_2P_2O_7$ = 0,1030 Phosphor = 1,16 % Phosphor.

Das Phosphorleinöl enthielt demnach 1,15 % Phosphor.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich erwähnen, daß das mit Kupfernitratlösung geschüttelte Phosphorleinöl einen intensiven Geruch nach Fischtran annahm, was jedenfalls auf eine Oxydation der Fettsäuren zurückzuführen ist.

Phosphorrizinusöl.

14,62 Phosphorrizinusöl lieferten 0,3638 $Mg_2P_2O_7$ = 0,1016 Phosphor = 0,695 % Phosphor.

14,22 Phosphorrizinusöl lieferten 0,3544 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0990 Phosphor = 0,696 % Phosphor.

11,31 Phosphorrizinusöl lieferten 0,2870 $Mg_2P_2O_7$ = 0,08015 Phosphor = 0,709 % Phosphor.

Hiernach enthielt das Phosphorrizinusöl 0,70 % Phosphor und besitzt den geringsten Phosphorgehalt von allen untersuchten Oelen.

Phosphorparaffinöl.

10,40 Phosphorparaffinöl lieferten 0,4940 $Mg_2P_2O_7$ = 0,1380 Phosphor = 1,33 % Phosphor.

13,53 Phosphorparaffinöl lieferten 0,6380 $Mg_2P_2O_7$ = 0,1780 Phosphor = 1,32 % Phosphor.

10,95 Phosphorparaffinöl lieferten 0,5216 $Mg_2P_2O_7$ = 0,1457 Phosphor = 1,33 % Phosphor.

Das Paraffinum liquidum löst also 1,33 % Phosphor, eine etwas höhere Zahl als die bislang untersuchten fetten Oele.

Aus den mitgeteilten Analysen ergibt sich, daß mit Ausnahme von Rizinusöl und Paraffinöl alle untersuchten Oele ungefähr die gleiche Lösungsfähigkeit für Phosphor besitzen, die zwischen 1,06—1,20 % variiert. Von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet ist es also ziemlich gleichgültig, welches Oel man zur Herstellung des für medizinische Zwecke verwendeten Phosphoröles wählt.

Ich versuchte nun weiter, die Bestimmungsmethode des Phosphors mit Hilfe von Kupfernitrat und Wasserstoffsuperoxyd auch für die Untersuchung der alkoholischen Phosphorlösung, des in der Homöopathie benutzten Phosphoralkohols. In der Literatur habe ich nur eine ziffernmäßige Angabe des Gehalts dieser Lösung gefunden, welche von Sorge[1]) herrührt, aus der Differenz des spezifischen Gewichts des Phosphoralkohols und des zu seiner Herstellung benutzten Alkohols berechnet ist, und nach der dem Phosphor eine Löslichkeit in 92%-igem Alkohol von 1 : 448 zuerteilt wird.

Ich machte zuerst einen Vorversuch, indem ich 20 ccm der oben bereits benutzten Phosphorlösung in Schwefelkohlenstoff (0,4630 Phosphor : 100 ccm Schwefelkohlenstoff) mit Alkohol auf 100 ccm auffüllte und 25 ccm dieser Mischung = 0,02315 Phosphor, wie oben angegeben, mit Kupfernitrat schüttelte, mit Wasserstoffsuperoxyd behandelte etc. etc. Hierbei wurden gefunden 0,0834 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0233 Phosphor an Stelle von 0,02315, also ein sehr gutes Resultat. Eine Bestimmung nach Rupp fiel nicht ganz so genau aus. Hierbei wurden 25 ccm der Mischung = 0,02315 Phosphor mit 50 ccm $^n/_{10}$ Jodlösung versetzt und nach zweistündigem Schütteln und 24stündigem Stehenlassen 15,7 ccm $^n/_{10}$ Thiosulfat beim Rücktitrieren verbraucht. Gebunden waren also 34,3 ccm $^n/_{10}$ Jodlösung = 0,02127 Phosphor, Verlust = 0,0019 g.

Hiernach schienen beide Methoden für Phosphoralkohol ziemlich brauchbar zu sein. Doch schon die nächsten Versuche bewiesen, daß diese Hoffnung eine trügerische gewesen war.

0,2948 g Phosphor wurden durch Erwärmen mit darauffolgendes einstündiges Schütteln in der Schüttelmaschine in 418 g absolutem Alkohol gelöst. Der Phosphor war völlig gelöst und die Lösung war klar, das spezifische Gewicht betrug 0,797 bei 17,5°. 50 ccm wogen also 39,85 g und enthielten 0,0281 Phosphor.

1. 50 ccm dieses Phosphoralkohols mit 75 ccm $^n/_{10}$ Jodlösung 2 Stunden geschüttelt, verbrauchten 38,55 ccm $^n/_{10}$ Thiosulfat. Gebunden waren also 36,45 ccm $^n/_{10}$ Jodlösung = 0,0226 Phosphor. Verlust 0,0055 Phosphor = 19,6% des vorhandenen.

2. 50 ccm Phosphoralkohol mit 75 ccm $^n/_{10}$ Jodlösung 2 Stunden geschüttelt und 24 Stunden hingestellt, verbrauchen 38,5 ccm $^n/_{10}$ Thiosulfat. Gebunden also 36,5 ccm $^n/_{10}$ Jodlösung = 0,0226 Phosphor. Verlust 0,0055 Phosphor = 19,6% des vorhandenen.

3. 50 ccm Phosphoralkohol mit Kupfernitrat und Wasserstoffsuperoxyd behandelt, lieferten 0,0815 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0227 Phosphor. Verlust 0,0054 Phosphor = 19,2% des vorhandenen.

---

[1]) Sorge, der Phosphor. Preisschrift, Leipzig 1862, S. 8 und 14.

4. 50 ccm Phosphoralkohol mit Kupfernitrat etc. wie bei 3. behandelt, lieferten 0,0820 $Mg_2P_2O_7 = 0{,}0229$ Phosphor. Verlust 0,0052 Phosphor = 17,7% des vorhandenen.

Bei diesen vier Versuchen sind jedesmal fast 20% Verlust zu verzeichnen. Da dieser Verlust sowohl bei der Methode mit Kupfernitrat und Wasserstoffsuperoxyd, wie auch beim Titrieren mit Jodlösung nach Rupp derselbe ist, so kann man wohl annehmen, daß er durch eine Veränderung des Phosphors in der alkoholischen Lösung bedingt wird, sei es nun, daß der Phosphor sich teilweise oxydiert und an den Alkohol esterartig anlagert oder eine sonstige Bindung eingeht. Jedenfalls muß der gebildete phosphorhaltige Körper mit Wasserdämpfen flüchtig sein, da beim Abdampfen der Mischung mit Kupfernitrat ein sehr unangenehmer Knoblauchsgeruch auftritt.

Die Versuche, den Phosphor des Phosphoralkohols mit Kupfernitrat und Wasserstoffsuperoxyd zu bestimmen, habe ich noch mannichfach wiederholt, aber immer mit demselben schlechten Resultat. Zum Beispiel lieferten 50 g Phosphoralkohol, die 0,0397 Phosphor enthielten, einmal 0,1006 $Mg_2P_2O_7 = 0{,}0281$ Phosphor, Verlust = 0,0116 Phosphor = 29,2%, ein anderes Mal 0,0984 $Mg_2P_2O_7 = 0{,}0275$ Phosphor, Verlust = 0,0122 Phosphor = 30,7%. Die Differenzen bei Phosphoralkoholen verschiedener Darstellungen dürften auf die verschiedene Erhitzungsdauer bei der Bereitung zurückzuführen sein.

Das oben angeführte erste günstige Resultat mit der Mischung aus Phosphorschwefelkohlenstoff und Alkohol findet vielleicht dadurch seine Erklärung, daß einmal jede Erwärmung vermieden wurde und weiter dem Phosphor gar keine Zeit gelassen wurde, sich mit dem Alkohol zu verbinden, da die Mischung sofort nach ihrer Bereitung zur Analyse verwandt wurde.

Ich habe noch die verschiedensten Versuche angestellt, um den Phosphor im Phosphoralkohol zu bestimmen, leider bislang alle vergebens. Ich will die vielen mühevollen Versuche nicht alle aufzählen und nur erwähnen, daß ich die Oxydation mit Salpetersäure, mit Brom, mit Jod und mit Silbernitrat unter den verschiedensten Bedingungen durchzuführen versucht habe. In allen Fällen wurde aber nur 50—70% des angewandten Phosphors wiedergefunden.

Immerhin will ich hier einige Analysen anführen, welche beweisen können, daß der Phosphor in 90%igem Alkohol eine größere Löslichkeit als 1:1000 und in absolutem Alkohol eine größere Löslichkeit als 1:500 besitzt, wenn man bei den Analysen berücksichtigt, daß bei ihnen sicherlich 30 und mehr Prozent des vorhandenen Phosphors sich der Bestimmung entzogen haben.

50 ccm = 41,6 g Phosphorlösung in 90%igem Alkohol (gesättigt) lieferten 0,1078 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0301 Phosphor = 0,0723% Phosphor.

50 ccm = 39,8 g gesättigte Phosphorlösung in absolutem Alkohol lieferten 0,2496 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0697 Phosphor = 0,175% Phosphor.

Den gleichen Uebelstand, den die Lösungen von Phosphor in Alkohol bei der analytischen Bestimmung zeigen, weisen auch die Lösungen des Phosphors in Aether auf, so daß es mir bislang noch nicht gelungen ist, die Löslichkeit des Phosphors in dieser Flüssigkeit festzustellen. Da ich jedoch diese Frage weiter zu bearbeiten gedenke, so werde ich vielleicht in einer späteren Publikation sowohl hierüber wie auch über die Löslichkeit des Phosphors in noch anderen Lösungsmitteln zu berichten Gelegenheit finden.

Ueber den quantitativen Nachweis einer organischen Phosphorverbindung in Traubenkernen und Naturweinen.

Von J. Weirich und G. Ortlieb.

(Eingegangen den 16. I. 1904.)

Mit der Untersuchung von Weinen beschäftigt, die bei der Krankenbehandlung Verwendung finden können, fiel uns ein Wein auf, welcher einen sehr hohen Phosphorgehalt aufwies. Dieser Wein, ein Süßwein, garantiert ohne Zusätze aus Trauben der Insel Thyra gekeltert, enthielt 0,095% P_2O_5. Ein älterer Jahrgang desselben Weines hatte bei der damaligen Untersuchung 0,092% P_2O_5 ergeben.

Vergleichsweise sei hier der Phosphorgehalt anderer Krankenweine angegeben:

Ein Wein aus Trauben griechischen Ursprungs enthielt	0,053% P_2O_5,
Malagaweine enthalten	0,04 bis 0,049% P_2O_5,
Tokayerweine	0,02 „ 0,06 „ „
Nach Fischer, Jahresbericht der U.-A. der Stadt Breslau enthalten herbe Tokayer	0,023 „ 0,041 „ „.

Nachdem nun Schulze und Likiernik, ferner Schlagdenhaufen und Reeb, in neuerer Zeit auch Posternak die Anwesenheit von Lecithinen oder anderen organischen Phosphorverbindungen in den

Samen vieler Pflanzen nachgewiesen hatten, so stellte sich uns die Frage auf, ob nicht in den Kernen reifer Trauben sich ebenfalls organische Phosphorverbindungen vorfinden, von welchen dann ein Teil durch die Gärung und den Alkoholgehalt des Weines in diesen mit übergehe. Wir wurden durch den Vergleich vieler Weinanalysen in unserer Annahme bestärkt, da mit zunehmendem Alkoholgehalt gewöhnlich der Phosphor- und oft auch der Stickstoffgehalt zunimmt. Wir versuchten nun mit jenem an Phosphor so außergewöhnlich reichen Thyrawein obige Frage zu lösen.

Ehe wir zur Untersuchung des Weines selbst schritten, wurden die Kerne der zu diesem Weine benützten nicht gegorenen Trauben auf ihren Gehalt an unorganischem und organischem Phosphor (Lecithin) untersucht. Zu diesem Zwecke wurden sorgfältig gereinigte und getrocknete Traubenkerne nach der Schulze'schen Methode[1]) mit Aether, Petroläther und schließlich mit absolutem Alkohol bei einer Temperatur von 45—50° C. extrahiert. Im Gegensatze zu den Angaben von Schulze konnten wir jedoch in dem als Oel- und Fettlösungsmittel angewandten Aether und Petroläther nach der Extraktion ebenfalls Phosphor nachweisen.

Bei 2,51% Mineralbestandteilen enthielten die Kerne 0,5475 g $Mg_2P_2O_7$ = 0,3488 g P_2O_5 als Gesamtphosphor in 100 g.

Die von der Lecithinextraktion zurückgebliebenen Kerne enthielten noch 0,5035% $Mg_2P_2O_7$ = 0,3210% P_2O_5. Berechnet man die Differenz, so mußten 0,044 g $Mg_2P_2O_7$ im veraschten Aether- und Alkoholextrakt als Rest des organischen Phosphors gefunden werden. In Wirklichkeit wurden im Extrakt von 100 g Kernen 0,0397 g $Mg_2P_2O_7$ gefunden, wovon auf das alkoholische Extrakt 0,0347, auf das Aetherextrakt 0,005 $Mg_2P_2O_7$ kommen. Rechnet man diese gefundenen Werte in Lecithin (Stearinsäure- oder Oelsäure-Lecithin) um, so ergibt sich als Gesamtlecithingehalt in 100 g Kernen 0,2854 g. Hiervon sind durch Alkohol extrahiert 0,2498 g, durch Aether, Petroläther 0,0360 g[2]).

Nach der Methode von Schlagdenhaufen und Reeb, welche das Untersuchungsmaterial mit siedendem Petroläther und Alkohol im Extraktionsapparat auf dem Wasserbade ausziehen, wurden geringere Resultate an organischem Phosphor gefunden. Es ist wahrscheinlich, daß ein Teil der organischen Verbindung durch die 50° übersteigende Temperatur bei dieser Behandlung zersetzt wird.

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 1891, S. 406.

[2]) Zu bemerken ist an dieser Stelle, daß diese Bestimmungen des Lecithins in den Traubenkernen, auf unsere Veranlassung, ebenfalls durch Herrn E. Lütt ausgeführt wurden. Die gefundenen Resultate stimmten vollständig mit den hier angegebenen überein.

Nachdem wir also die Anwesenheit einer organischen Phosphorverbindung in den Kernen nachgewiesen hatten, traten wir an die Beantwortung der Frage heran, ob nicht ein Teil dieser organischen Phosphorverbindung, die wir vorläufig, der Kürze halber, mit dem Namen Lecithin bezeichnen wollen, — eine weitere Begründung hierzu soll weiter unten angeführt werden —, in den Wein übergehe. Zu diesem Zwecke wurden 500 ccm des 0,095%igen P_2O_5 enthaltenden Thyraweines in einer flachen Schale auf dem Dampfbade bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur bis zur Extraktdicke eingedampft, dann das Extrakt mit gewaschenem Seesand zu Pulver zerrieben und schließlich auf Glasplatten im Trockenschrank wieder bei 50° getrocknet, bis das Pulver so trocken war, daß es sich unter dem Druck eines Pistills im Mörser nicht mehr ballte.

Vor dem Vermengen des Seesandes mit dem Extrakte des Weines ist ersterer auch auf 50° zu erwärmen, da das Extrakt beim Erkalten leicht Klumpen bildet, welche sehr schwer zu verteilen und für das Extraktionsmittel dann undurchlässig sind. Das mit Seesand vermischte pulverförmige Extrakt wurde dann mit immer neuen Mengen, auf 45—50° erwärmten absoluten Alkohol in einer Porzellanschale so lange angerieben, bis die letzten Portionen Alkohol nichts mehr lösten[1]). Es blieb dann ein in Wasser mit der Farbe des Weines klar lösliches Extrakt übrig. Der die gelösten Stoffe enthaltende absolute Alkohol wurde einige Tage stehen gelassen, klar abfiltriert, der Alkohol auf dem Wasserbade abgedunstet, das Extrakt schließlich in eine Platinschale gebracht, verkohlt und mit Natriumkarbonat und Kaliumnitrat geschmolzen, nach der bekannten Methode mit verdünnter Salpetersäure ausgelaugt und in der Lösung die Phosphate mit Ammoniummolybdatlösung gefällt und der Phosphor schließlich als Magnesiumpyrophosphat gewogen. Aus letzterem wurde das entsprechende Licithinquantum berechnet. Dieser Versuch wurde viermal wiederholt mit folgenden Resultaten:

Versuch I.

500 ccm Wein bei 50° eingedampft. Extrakt mit absolutem Alkohol extrahiert. Resultat = 0,0245 $Mg_2P_2O_7$.

Versuch II.

500 ccm Wein mit Kreide neutralisiert, eingedampft. Bei diesem Versuche stieg die Temperatur während kurzer Zeit auf ca. 80°. Extrakt behandelt wie bei I. Resultat 0,0 $Mg_2P_2O_7$.

Versuch III.

500 ccm Wein im Vakuum eingedampft. Temperatur stieg auf 55°, sonst wie bei I. Resultat 0,0240 $Mg_2P_2O_7$.

[1]) Vor dem Abgießen des Alkohols ließen wir das Extrakt jedesmal gut absetzen.

Versuch IV.

500 ccm Wein behandelt wie bei I. Resultat 0,0248 $Mg_2P_2O_7$.
Der Phosphorgehalt in Lecithin umgerechnet gibt folgende Resultate:

Versuch I pro Liter 0,3528 g Lecithin.
„ II „ 0,0 „ „
„ III „ 0,3456 „ „
„ IV „ 0,3571 „ „

Ein V. Versuch wurde angestellt, um das Löslichkeitsvermögen des Weinlecithins in Aether und Chloroform festzustellen. Zu diesem Zwecke wurde aus 500 ccm Wein der Alkohol im Vakuum abdestilliert. Der etwas trübe[1]) Rückstand wurde dann zunächst mit Aether und nachher mit Chloroform ausgeschüttelt, wobei er sich wieder aufhellte.

Beide Ausschüttelungsflüssigkeiten blieben vollständig farblos und klar, färbten sich jedoch beim Erwärmen und hinterließen beim Abdampfen einen braunen Rückstand, in welchem Phosphor nachweisbar war. Es hatte also auch hier, wie bei den Kernen, eine teilweise Lösung der organischen Phosphorverbindung in Aether und Chloroform stattgefunden.

Welche Fettsäureradikale sich in diesem Pflanzenlecithin befinden, ist nicht festgestellt worden, handelte es sich doch in dieser Arbeit besonders darum, nachzuweisen, daß in alkoholreichen Naturweinen aus kernenreichen Trauben organisch gebundener Phosphor vorhanden sein kann und im untersuchten Weine vorhanden war. Auch läßt sich der Gedanke nicht ausschließen, daß vielleicht ein Teil des Phosphors als Anhydrooxymethylendiphosphorsäure, deren Vorkommen Posternak in Pflanzen und Pflanzensamen nachwies[2]), vorhanden sei. Doch ist dies weniger wahrscheinlich: wenn wir, wie oben schon angedeutet, diese organische Verbindung des Phosphors mit Lecithin identifizieren zu dürfen glaubten, so gab uns hierzu der mit zu- und abnehmendem Phosphorgehalt sinkende und steigende Stickstoffgehalt der Weinextrakte Veranlassung.

Ein griechischer Wein mit 0,0535% P_2O_5 enthält 0,025% Stickstoff
Wein aus Thyratrauben „ 0,092 „ „ „ 0,05 „ „
„ „ „ „ 0,095 „ „ „ 0,057 „ „

Außerdem ist mit einem Quantum Trauben der Versuch gemacht worden, vor dem Gären derselben die Kerne zu zerhacken, um festzustellen, ob hierdurch vielleicht eine Erhöhung des Phosphorgehaltes im fertigen Weine zu erzielen sei, was nur in geringem Grade eintrat, da der Phosphorsäuregehalt sich auf 0,0966% erhöhte. Der Stickstoffgehalt jedoch hielt auch hier gleichen Schritt und erhöhte sich auf 0,0596%.

[1]) Ausscheidung von Lecithin, das in Wasser unlöslich ist.
[2]) Compt. rendus 1903, tome 137, No. 5.

Hieraus darf wohl geschlossen werden, daß dieses gleichmäßige Steigen und Sinken des Phosphors und Stickstoffs auf Lecithin hinweist.

Durch die Feststellung der Anwesenheit von Lecithin im Weine, welches in alkoholärmeren Weinen wohl nur in ganz kleinen Quantitäten oder garnicht, in alkoholreicheren Weinen jedoch, wie in dem hier untersuchten mit 15,36 Volumprozenten Alkohol, in schon ansehnlichem Maße vorhanden ist, läßt sich auch die von alters her bekannte und bewährte kräftigende Wirkung des Weines auf den menschlichen Organismus erklären und als berechtigt ansehen.

Dank der Anwesenheit des Lecithins, dessen physiologisch wertvolle Wirkungen ja bekannt sind, wird bei der Krankenbehandlung in den Fällen, in welchen alkoholhaltige Anregungsmittel indiziert sind, starken natürlichen Südweinen vor Destillationsprodukten (Kognak, Arak, Rum u. s. w.) wohl der Vorzug gegeben werden müssen. Bei Beurteilung von Krankenweinen ist also vor allem der Phosphorsäuregehalt zu prüfen und die Anwesenheit von organisch gebundenem Phosphor festzustellen. In Weinen, welchen ein großer Teil des Alkohols erst nach der Gärung und Entfernung von den Trauben künstlich zugesetzt wird, wie dies bei der Sherry-, Malaga-, Porto- und oft auch bei der Tokayer-Behandlung geschieht, wird wohl kein Lecithin, oder sehr wenig, vorkommen. Die Gesamtphosphorsäurebestimmung wird dabei schon Aufschluß geben, da an Phosphorsäure arme Weine, neben dem unorganischen Phosphor kaum noch Lecithin enthalten können.

Wenn das Vorkommen von organisch gebundenem Phosphor in starken Südweinen sich als allgemein herausstellen sollte, so könnte der Nachweis desselben zugleich Aufschluß auf ihre Naturreinheit geben. Und sollte es sich bestätigen, daß Lecithin in sämtlichen Naturweinen sich befindet, so sei für diesen Fall hier noch eine letzte und nicht unwichtige Schlußfolgerung angeknüpft.

Es werden seit längerer Zeit schon verschiedene Behandlungen vorgeschrieben, um Weine vor Krankheiten zu schützen und haltbarer zu machen. Dazu gehören das Pasteurisieren des Weines und das Erhitzen des Mostes bei nachheriger Zugabe von neuer Hefe[1]). Beides sind sicherlich gute Methoden um die schädlichen Pilze, Ursachen der bekanntesten Weinkrankheiten, zu zerstören oder am Weiterentwickeln zu verhindern. Sie scheinen rationell und angezeigt. Sie sind aber auch Methoden, die sicher den Hauptbestandteil des Weines, das Lecithin, zerstören, das schon bei wenig über 50° sich zersetzt. Wir möchten hier, im Interesse der physiologischen Wirkung des Weines, vor diesen Manipulationen, so unschuldig sie auch erscheinen

[1]) Rosenstiehl'sches Verfahren.

mögen, warnen, denn durch sie wird der Wein gerade seiner wohltuenden Eigenschaften beraubt und es bleibt ein Gemisch übrig, dem, so sehr es auch dem Gaumen des Konsumenten munden mag, der in dieser Arbeit nachgewiesene physiologisch aktive Stoff, das Pflanzenlecithin, fehlt, und das den Namen „Wein", im rein wissenschaftlichen Sinne des Wortes, nicht mehr verdient.

Fehlt aber dem Weine diese organische Phosphorverbindung, so sind, so seltsam sie auch scheinen mögen, die Behauptungen der Alkoholfeinde und auch berühmter Physiologen richtig, wenn sie sagen, daß schließlich Wein keine andere Wirkung hervorrufen kann, als ein entsprechend verdünnter Alkohol. Und fürwahr, entziehen wir dem Weine das Lecithin, welches ist dann der übrigbleibende Stoff, dem eine kräftigende und stärkende Wirkung beigemessen werden könne, eine Wirkung, die doch gewiß nicht aus Irrtum oder bloßem Wahne seit Jahrhunderten so hochgehalten, anerkannt und geschätzt wurde? Auch vom Alkohol oder den Aetherarten kann eine solche Wirkung nicht herkommen, beweisen doch all' die Arbeiten neuerer Zeit, daß jene dem Körper eher schädlich sind.

Erhalten wir deshalb dem Weine seine Bestandteile und er wird der Menschheit auch künftighin noch als ein wahres Nahrungs- und Kräftigungsmittel große und sichere Dienste leisten.

Straßburg i. E., im Dezember 1903.

Ueber volumetrische und gravimetrische Platinbestimmungen.

Von E. Rupp.

(Eingegangen den 21. I. 1904.)

In einer aus dem Probierlaboratorium des K. K. Hauptmünzamtes zu Wien hervorgegangenen Arbeit von H. Peterson[1]), welche die Jodometrie von Edelmetallen zum Gegenstande hat, wird eine volumetrische Bestimmung von Gold und Platin auf die partielle Reduktion betreffender Chloride durch Jodkalium begründet. Die maßanalytische Operation besteht in der Titration des entbundenen Jods mit Thiosulfatlösung.

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. 19, 63.

Eine mit Herrn H. Spieß[1]) unternommene Arbeit über die „Jodometrie von Gold und Platin" führte u. a. auch zur Heranziehung obiger Reduktionsprozesse,

$$AuCl_3 + 3\,KJ = AuJ + J_2 + 3\,KCl,$$
$$PtCl_4 + 4\,KJ = PtJ_2 + 2\,J + 4\,KCl,$$

wobei sich ergab, daß deren Verlauf kein derartiger ist, um quantitativ analytische Methoden darauf zu basieren.

Das Goldjodür fällt sehr rasch einer Weiterzersetzung in Au + J anheim, infolge deren die Peterson'sche Methode auch in der von Gooch und Morley modifizierten Form[2]) zu hohe Analysenwerte liefert. Das experimentelle Material hierüber ist im Anschlusse an ein Goldtitrationsverfahren mit $^n/_{10}$ Arsenigersäure in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft[3]) aufgeführt. Im nachfolgenden soll über verschiedene Platinbestimmungsmethoden berichtet werden, zu denen das experimentelle Material teilweise auch von Herrn Hartmann mitbearbeitet wurde.

Die Reaktion, welche Peterson seiner titrimetrischen Platinbestimmungsmethode zu Grunde legt, nach der also Platinjodür ein direktes Einwirkungsprodukt von Jodkalium auf Platinchlorid bezw. Platinchlorwasserstoffsäure sein soll, steht im Widerspruche mit den Forschungen von Topsoë[4]) und Lassaigne[5]). Nach diesen ist Platinjodür unmittelbar aus Platinchlorid überhaupt nicht erhältlich, sondern nur aus Platinchlorür, nach Clausius[6]) selbst aus diesem nicht quantitativ oder absolut rein.

Beim Zusammenbringen von Platinchlorid mit Jodkalium bezw. Jodwasserstoff bildet sich nach übereinstimmenden Angaben der genannten Autoren Platinjodid, bezw. Platinwasserstoffjodid. Nur spurenweise Jodabscheidung ist wahrnehmbar infolge einer nicht näher bekannten Nebenreaktion von durchaus untergeordneter Bedeutung. Ein Thiosulfatverbrauch im Sinne obiger Gleichung ist daher ausgeschlossen.

Es wurden nun einige Titrationen nach Peterson ausgeführt und dabei einerseits gefunden, daß von jodkaliumhaltigen Platinchloridlösungen in der Tat Thiosulfat verbraucht wird, indem die durch Jodkalium hervorgerufene tief eisenrhodanidrote Färbung auf Thiosulfatzusatz in Hellgelb übergeht. Andererseits wurde aber festgestellt, daß aus solchen Lösungen durch Chloroform, abgesehen von spurenweisen

[1]) Dissertation Freiburg i. B. 1902.
[2]) Ztschr. f. anorg. Chem. 22, 200.
[3]) Bd. 35, 2011; Bd. 36, 3961.
[4]) Chem. Zentralbl. 1870, 683.
[5]) Ann. d. Chem. u. Physik 51, 113.
[6]) Jahresber. f. Chem. 1855, 420.

Andeutungen, kein Jod ausgeschüttelt werden kann. Beiläufig sei bemerkt, daß auch Stärkelösung im vorliegenden Falle nicht in der typischen Weise auf freies Jod reagiert.

Zu nachfolgenden Bestimmungen diente eine Platinlösung, welche 0,04625 g Platin in 5 ccm oder 0,00925 g in 1 ccm enthielt, und durch Auflösen von Platinchlorid in Wasser, unter Ansäuern mit Salzsäure, dargestellt worden war. Der Gehalt an Platin wurde bestimmt durch Verdampfen von 20 ccm der Lösung und vorsichtiges Glühen unter Zusatz von Chlorammonium; dabei waren erhalten worden:

0,1850 g metallisches Platin.

10 ccm dieser Platinlösung mit 1 g Jodkalium versetzt, wurden nach $^1/_2$—1 Stunde mit Natriumthiosulfat titriert. Hierbei ging die braunrote Färbung allmählich in eine hellgelbe über, wozu an $^n/_{10}$ Thiosulfat 4,2—4,5 ccm verbraucht wurden. War die Hellgelbfärbung eingetreten, so begann fast momentan eine Wiederbräunung einzusetzen, die durch weiteren Zusatz von Thiosulfat aufs neue aufgehoben werden konnte etc. Daß eine derart fließende Endreaktion nur innerhalb weiter Grenzen übereinstimmende Resultate geben kann, ist leicht zu verstehen. Die erhaltenen Resultate differierten unter sich durchweg im Verhältnis obiger Werte um ca. 7 %.

Ein weiterer Beweis, daß das Thiosulfat nicht durch freies Jod verbraucht wird, zeigt folgende Versuchsreihe, bei der 5 ccm Platinlösung mit 2—3 g Jodkalium und 5 ccm verdünnter Salzsäure versetzt, und nach verschieden langem Stehen aus einem Destillationskölbchen in vorgelegte Jodkaliumlösung destilliert worden waren. Im Destillate wurde nachher übergegangenes Jod mit $^n/_{10}$ Natriumthiosulfat titriert

Hierbei wurde an Thiosulfat verbraucht:

Destilliert nach:	Destillationsdauer:	Verbrauch an $^n/_{10}$ Thiosulfat:
5 Minuten	5 Minuten	0,82 ccm
30 „	5 „	0,90 „
30 „	10 „	1,12 „
30 „	bis zur Trockene	1,10 „
3 Stunden	5 Minuten	0,90 „
16 „	bis zur Trockene	1,00 „
16 „	id.	1,16 „

Nach der Gleichung:

$$PtCl_4 + 4\,KJ = PtJ_2 + 2\,J + 4\,KCl$$

$$Pt = 2\,J$$

0,00974 g Pt = 1 ccm $^n/_{10}$ J = 1 ccm $^n/_{10}$ Thiosulfat

hätten theoretisch 4,74 ccm $^n/_{10}$ Thiosulfat auf die angewendeten 0,04625 g Pt kommen müssen.

Die bei der Destillation übergegangenen minimalen Mengen von Jod sind größtenteils sekundäres Zersetzungsprodukt von PtJ_4 durch die Hitze, wie erwiesen wird durch die von Clementi gemachte Be-

obachtung, daß bei der Fällung von Platinchlorid mit Jodwasserstoff bei Siedehitze ein Gemisch aus $PtJ_4 + PtJ_2$ gefällt wird.

Der sehr viel erheblichere Thiosulfatverbrauch bei direkter Titration muß also auf einer unmittelbaren Reaktion zwischen Platinjodid und Thiosulfat beruhen. Höchstwahrscheinlich handelt es sich dabei um eine komplexe Thioschwefelsäure-Platinverbindung, behufs deren Ermittelung Untersuchungen präparativer Natur anzustellen wären. Aus Platinchlorid und Thiosulfat entsteht dieselbe nicht, da beim Zusammenbringen beider Agentien die Lösung keine Aufhellung erfährt, sondern sehr bald, beim Erhitzen sofort, braunschwarz getrübt wird durch ausfallendes Schwefelplatin.

Es beruht somit das Peterson'sche Platintitrationsverfahren auf ganz unzutreffenden Voraussetzungen, dessen Genauigkeit auf Grund der bereits aufgeführten Analysenwerte als eine unzulängliche zu bezeichnen ist. Peterson selbst bezeichnet die Resultate als „höchst befriedigende" und „den strengsten Anforderungen genügende", indem er durch die Anwendung extrem kleiner Analysenmengen vollkommen irre geführt wird. Rechnet man die von ihm l. c. angegebenen Beleganalysen auf prozentische Werte um, so zeigt sich, daß die Genauigkeit nur eine scheinbare, durch die geringen Materialmengen vorgetäuchte ist, und das Bild wird ein wesentlich anderes.

Ich greife zur Erläuterung einige Beispiele heraus:

Bei einer Reihe von Versuchen zur Bestimmung des Platins schwanken die gefundenen Platinwerte zwischen 0,00253 g und 0,00270 g, die absolute Differenz ist nur 0,00017 g, die relative jedoch 94,07 gegen 100 = 5,93 %.

In einer anderen Reihe von Bestimmungen mit verschiedenen Mengen von Platinlösung erforderten durchschnittlich 5 ccm Platinlösung 2,4 ccm $^n/_{10}$ Thiosulfat, während 10 ccm derselben Lösung 4,7 ccm verbrauchten; scheinbar nur eine geringfügige Differenz von $2{,}4 \times 2 = 4{,}8$ gegenüber $4{,}7 = 0{,}1$ ccm. In Prozenten bedeutet dies einen Unterschied von $100 - 97{,}92 = 2{,}08$ %.

An anderer Stelle wird eine Titrationsserie angeführt, bei der für jede Titration an $^n/_{10}$ Thiosulfat 0,2 ccm erforderlich waren.

Es ist augenscheinlich, daß mit derartigen Verbrauchsmengen für die Genauigkeit einer Methode gar nichts bewiesen werden kann, wo ein Ablesungsunterschied von 0,01 ccm eine Differenz von 5% und ein Tropfen mehr oder weniger eine Ueber- bezw. Untertitration von 15% bedeutet ($^1/_{10}$ ccm = 3—4 Tropfen gesetzt).

Ich habe schon bei einer früheren Veranlassung[1]) darauf hingewiesen, wie auf diese Weise methodische Fehler unkontrollierbar bleiben, weil sie in den unvermeidbar groß werdenden Versuchsfehlern untergehen.

[1]) Berl. Ber. 36, 3961.

Um auf andere Weise zu einem Titrationsverfahren für Platin zu gelangen, wurde zunächst dessen quantitative Fällbarkeit durch einige Metalle und Metalloide wie Magnesium, Zink, Eisen, Arsen, Antimon etc. ins Auge gefaßt und die Ermittelung der hiervon in Lösung gegangenen Aequivalentmengen angestrebt. Dabei erwiesen sich Arsen und Antimon durch ihr rasches Fällungsvermögen und leichte titrimetrische Bestimmbarkeit an und für sich am geeignetsten: die Entstehung von antimoniger und arseniger Säure bei der bloßen Behandlung betreffender Elemente mit Wasser, läßt jedoch größere Mengen derselben in Lösung gehen als dem Platin entspricht.

Hiernach wurden Fällungsversuche mit titrimetrisch leicht bestimmbaren Reduktionsmitteln angestellt. Als solche wurden in Betracht gezogen Ameisensäure, Zinnchlorür und Hydrazinsalze, für welch letztere wir zu diesem Zwecke eine jodoxydimetrische Bestimmungsweise[1]) ausarbeiteten. Die Reduktion wurde mit bekannten Mengen der genannten Agentien vollzogen und der nichtverbrauchte Ueberschuß hieran zurückgemessen. Wie sich zeigte, erleiden weit größere Quantitäten obiger Reduktionsmittel als dem ursprünglich vorhandenen Gewichte an Platinsalz entspricht, eine Oxydation, so daß keinerlei Rückschlüsse auf letzteres ziehbar sind. Der Grund hierfür ist in einer katalytischen Betätigung des metallischen Platins zu suchen. Ueber den Grad derselben mögen einige der angestellten Versuche Auskunft geben.

Reduktion durch Hydrazinsulfat. In der Hitze wird Platinchlorid in alkalischer, neutraler und schwach saurer Lösung zu Metall reduziert, in stark saurer fast garnicht. Mit Natriumbikarbonat oder Ammoniak alkalisch gemacht, wird das $PtCl_4$ schon in der Kälte nach 15—20 Minuten vollständig reduziert.

2 ccm $PtCl_4$-Lösung wurden mit 2,5 ccm einer 2,5%igen Hydrazinsulfatlösung (= 19,21 ccm $^n/_{10}$ J) auf dem Wasserbade 15 Minuten erhitzt, nach dem Erkalten auf 100 ccm aufgefüllt und filtriert. 50 ccm des Filtrates versetzte ich mit einem gemessenen Ueberschuß von $^n/_{10}$ Jodlösung, unter Zusatz von gelöstem Natriumkaliumtartrat, und titrierte nach einer Viertelstunde. Im Filtrat befand sich kein Platin mehr, wie eine Prüfung mit Jodkalium zeigte.

$$NH_2NH_2 + PtCl_4 = N_2 + Pt + 4HCl$$
$$NH_2NH_2H_2SO_4 = Pt$$
$$130{,}187 = 194{,}8\ Pt$$
$$NH_2—NH_2 \cdot H_2SO_4 = 4J$$
$$\frac{Pt}{4} = J$$
$$194{,}8 : 40\ g\ Pt = {}^n/_{10}\ J$$
$$0{,}00487\ g\ Pt = 1\ ccm\ {}^n/_{10}\ J.$$

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (2) 67, 140.

	I.	II.
Zusatz von Jod . .	11,34 ccm $^n/_{10}$ J	11,05 ccm $^n/_{10}$ J
Zurücktitriert . . .	6,28 „ „	4,77 „ „
Verbraucht für Ueberschuß an Hydrazin	$5{,}06 \times 2 = 10{,}12$ ccm $^n/_{10}$ J	$6{,}28 \times 2 = 12{,}56$ ccm $^n/_{10}$ J
Für Platin verbraucht	$19{,}21 - 10{,}12 = 9{,}09$ „ „	$19{,}21 - 12{,}56 = 6{,}65$ „ „
Pt gefunden	0,04426 g	0,03238 g
Pt angewandt	0,0185 „	—

Ferner wurden 2 ccm Platinlösung mit 2,5 ccm Hydrazinsulfat (= 19,21 ccm $^n/_{10}$ J) versetzt, nachdem die Lösung mit Bikarbonat alkalisch gemacht worden. Die Reduktion tritt sofort ein und ist nach 15—20 Minuten vollständig. Nach dem Auffüllen auf 100 ccm und Abfiltrieren vom metallischen Platin wurde wie bei den vorigen Versuchen in saurer Lösung verfahren.

Es ergaben sich folgende Resultate:

	I.	II.
Zusatz von $^n/_{10}$ J	15,72 ccm	16,03 ccm
Zurücktitriert	10,51 „	11,39 „
Verbraucht für Ueberschuß an Hydrazin .	$5{,}21 \times 2 = 10{,}42$ ccm	$4{,}64 \times 2 = 8{,}28$ ccm
Verbraucht für Pt . . .	$19{,}21 - 10{,}42 = 8{,}79$ „	$19{,}21 - 8{,}28 = 10{,}93$ „

Berechneter Verbrauch für Pt = 3,8 ccm $^n/_{10}$ J.

In ammoniakalischer Lösung zeigen sich dieselben Verhältnisse, wie folgende Zahlen beweisen:

Verbraucht für 2 ccm $PtCl_4$ an Jodlösung 5,03: 8,83; 7,07 ccm in drei Versuchen.

Reduktion durch Zinnchlorür. Platiniverbindungen werden durch Zinnchlorür in saurer Lösung zu Platinoverbindungen reduziert:

$$PtCl_6H_2 + SnCl_2 = PtCl_4H_2 + SnCl_4.$$

Die verwendete $SnCl_2$-Lösung hatte den Titer:

1 ccm = 26,99 — 27,01 ccm $^n/_{10}$ J.

Die Titration geschieht direkt durch Jod in saurer Lösung mit Anwendung von Stärkelösung als Indikator, wobei der Umschlag sehr scharf erkennbar wird, obschon die Farbe der Jodstärke nicht rein blau ist.

2 ccm Platinchloridlösung (= 0,0185 g Pt) wurden mit 1 ccm $SnCl_2$-Lösung und Wasser 15—20 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, zu 100 ccm aufgefüllt, filtriert und 50 ccm vom Filtrate titriert.

Zurücktitriert $^n/_{10}$ J	Verbraucht für Pt an $^n/_{10}$ J	Gefunden Pt
$5{,}1 \times 2 = 10{,}20$ ccm	$27{,}01 - 10{,}2 = 16{,}81$ ccm	0,1637 g
$5{,}82 \times 2 = 11{,}64$ „	$27{,}01 - 11{,}64 = 15{,}37$ „	0,1497 „

berechnet nach: $Pt = SnCl_2 = 2$ J

0,0097 g · Pt = 1 ccm $^n/_{10}$ J.

Eine Probe wurde nach 15 Minuten Stehens in der Kälte titriert: vom Pt wurden 14,27 ccm $^n/_{10}$ J verbraucht = 0,1389 g Pt.

Zwei Proben, 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, ergaben:

Verbrauch an $^n/_{10}$ J für Platin	Gefunden Platin	Angewandt Platin
17,01 ccm	0,1656 g	0,0185 g
14,93 „	0,1454 „	0,0185 „

Wie ersichtlich, unterliegt allenthalben unverhältnismäßig viel Zinnoxydulsalz der Oxydation.

Titrimetrische Bestimmung als Tl_2PtCl_6.

Eine durch Schwerlöslichkeit besonders ausgezeichnete Verbindung der Platinchlorwasserstoffsäure ist deren Thalliumsalz[1]). Die Entstehung dieses Chloroplatinates wird hervorgerufen durch Zusammenbringen der Platinlösung mit Thallonitrat. Indem letzteres in bekannter, im Ueberschuß vorhandener Menge angewandt und der Rest zurückbestimmt wird, läßt sich aus der als Komplexsalz gebundenen Thalliummenge der Platingehalt berechnen. Die Thalliumnitratlösung wird zweckmäßigerweise in einer Stärke von 2—2,5% bereitet. Ihr Titer ist genauestens nach der von mir angegebenen Chromatmethode[2]) in folgender Weise ermittelbar: 10 ccm einer 4%igen Kaliumchromatlösung von bekanntem Thiosulfattiter werden im 100 ccm-Kolben mit Wasser und ca. 1 g gefälltem Calciumkarbonat versetzt, worauf man unter Umschwenken 10 ccm der Thalliumlösung zusetzt und das Volum auf 100 ccm ergänzt. Nach erfolgter Durchmischung filtriert man ab, versetzt 25 ccm des Filtrates mit mindestens 50 ccm Wasser, 1—2 g Jodkalium und ca. 5 ccm Salzsäure von 25%, worauf 5 Minuten später mit $^n/_{20}$ Thiosulfat und Stärkelösung titriert wird.

$2\,TlNO_3 = Tl_2CrO_4 = CrO_3 = 3\,J$; 0,00888 g $TlNO_3$ = 1 ccm $^n/_{10}$ Thiosulfat.

Es wird nun in der Weise vorgegangen, daß man die Platinlösung im 50- bezw. 100 ccm-Kolben mit einer reichlich bemessenen Quantität Thallonitratlösung versetzt und 1 Stunde lang in der Kälte stehen läßt, wobei hin und wieder umgeschwenkt wird, damit der Niederschlag sich besser zusammenballt. Es wird dann aufs Volum ergänzt und durch ein Doppelfilter filtriert.

25 bezw. 50 ccm Filtrat werden sodann genau wie oben angegeben in calciumkarbonathaltiger Chromatlösung weiter behandelt zwecks Ermittelung von überschüssigem Thalliumsalz.

Erfordernis ist, daß die zu untersuchenden Platinchlorwasserstofflösungen durch Eindampfen ziemlich vollständig von Salzsäure befreit sind, auf daß nicht neben der Reaktion

$$H_2PtCl_6 + 2\,TlNO_3 = Tl_2PtCl_6 + 2\,HNO_3$$

in nennenswerter Menge schwerlösliches Thallochlorid sich bilde.

[1]) 1 Tl. löslich in 15600 Tl. Wasser.
[2]) Ztschr. f. anorg. Chem. 33, 156.

Die Berechnung der Resultate ergibt sich aus den Ansätzen:

$2\,TlNO_3 = Tl_2PtCl_6 = Pt$
$2\,TlNO_3 = Tl_2CrO_4 = CrO_3 = 3\,J = 3$ Thiosulfat, folglich
3 Thiosulfat = 1 Pt = 194,8 g Pt
1 ccm $^n/_{20}$ Thiosulfat = 0,0032465 g Pt.

Beispiele:

Je 5 ccm H_2PtCl_6-Lösung wurden mit 20 ccm $TlNO_3$-Lösung und Wasser auf 50 ccm gebracht, 1 Std. beiseite gestellt, 25 ccm Filtrat im 100 ccm-Kolben in 10 ccm K_2CrO_4-Lösung + 1 g $CaCO_3$ + H_2O verbracht, aufs Volum ergänzt und filtriert. 25 ccm + ca. 50 ccm H_2O + 1 g KJ + 5 ccm HCl mit $^n/_{20}$ Thiosulfat titriert.

Angew. 10 ccm K_2CrO_4 entsprachen	$^n/_{20}$ Thiosulfat verbr. für zurücktitriertes K_2CrO_4	Dem als Tl_2CrO_4 gefallenen Tl entsprechende Differenz
I. 96,4 $^n/_{20}$ Th.	4 × 18,78 = 75,12 ccm	2(96,4 —75,12) = 42,56 ccm $^n/_{20}$ Th.
II. 96,4 „	4 × 18,78 = 75,12 „	2(96,4 —75,12) = 42,56 „ „
III. 96,24 „	4 × 20,05 = 80,2 „	2(96,24—80,2) = 32,08 „ „
IV. 96,24 „	4 × 20,07 = 80,28 „	2(96,24—80,28) = 31,92 „ „
V. 96,24 „	4 × 20,05 = 80,2 „	2(96,24—80,2) = 32,08 „ „

$^n/_{20}$ Thiosulfat = Wert der angew. 20 ccm $TlNO_3$-Lösung	Auf Tl_2PtCl_6 entfallender Differenzwert ($TlNO_3$—Tl_2CrO_4)
I. 56,8 ccm	56,8 —42,56 = 14,24 ccm $^n/_{20}$ Th. = 0,04618 g = 99,86 % Pt
II. 56,8 „	56,8 —42,56 = 14,24 „ „ = 0,04618 „ = 99,86 „ „
III. 46,24 „	46,24 —32,08 = 14,16 „ „ = 0,04614 „ = 99,77 „ „
IV. 46,24 „	46,24 —31,92 = 14,32 „ „ = 0,04649 „ = 100,49 „ „
V. 46,24 „	46,24 —32,08 = 14,16 „ „ = 0,04614 „ = 99,77 „ „

In einer weiteren, mit anderen Lösungen angestellten Versuchsreihe wurden 5 ccm Pt-Lösung = 0,05634 g Pt im 100 ccm-Kolben mit 20 ccm $TlNO_3$-Lösung = 46,24 ccm $^n/_{20}$ Thiosulfat gefällt und 50 ccm Filtrat mit 10 ccm Chromatlösung = 121,6 ccm $^n/_{20}$ Thiosulfat im 100 ccm-Kolben weiter behandelt. 25 ccm der hieraus gewonnenen Filtration beanspruchten 26,78—26,8 ccm $^n/_{20}$ Thiosulfat, also im Mittel 26,79 ccm.

4 × 26,79 = 107,16 ccm $^n/_{20}$ Thiosulfat = überschüssiges Chromat,
121,6 —107,16 = 14,44 „ „ für Tl_2CrO_4-Fällung
46,24 —(2 × 14,44) = 17,36 „ „ „ Tl_2PtCl_6- „
17,36 × 0,0032465 = 0,05636 g = 100,10 % Pt.

Es sind auf diesem Wege Platinmengen bis auf wenige Zentigramme herab innerhalb einer Fehlergrenze von 1% mit Anwendung von $^n/_{20}$ Thiosulfatlösung bestimmbar. Mit $^n/_{100}$ Lösung sind die Bestimmungen nicht durchführbar, da die Schärfe der Endreaktion hierbei verloren geht. Während z. B. die Titrationswerte der Versuche III—V bei Anwendung von $^n/_{20}$ Thiosulfat von 20,05—20,07 = 0,1% differierten, belief sich der Unterschied mit $^n/_{100}$ Lösung auf 20,1—20,33 = 1,35%. (Theoretischer Wert = 20,06 ccm.)

In der Größenordnung von Zentigrammen liegende Platinmengen gestattet die Methode genauer und rascher zu bestimmen als dies auf gravimetrischem Wege möglich ist. Allerdings eignet sich dieselbe infolge des Erfordernisses von zwei Spezialflüssigkeiten nicht zu einer einzelnen Platinbestimmung, wohl aber für entsprechende technische Betriebe. Der einmal ermittelte Titer der empirischen K_2CrO_4- und $TlNO_3$-Lösung ist unveränderlich.

Gravimetrische Platinbestimmungen.

Die obigen Untersuchungen hatten zahlreiche gewichtsanalytische Vergleichsbestimmungen im Gefolge, welche da und dort Anlaß zu einer eingehenderen Behandlung boten.

Versuche mit Ameisensäure. Das bevorzugte Platinreduktionsmittel der quantitativen Analyse ist die Ameisensäure[1]). Nun ist bekannt, daß je nach dem Reduktionsagens der Platinmohr mit sehr verschiedener Geschwindigkeit und Korngröße niederfällt. Extrem ungünstige Verhältnisse hat nach beiden Seiten hin gerade die Ameisensäure aufzuweisen, sodaß es einiger Uebung zur Ausführung einer solchen Analyse bedarf. Das Metall adhäriert leicht, zum Teil als Spiegel, an den Gefäßwänden und rinnt sehr gerne durchs Filter. Ich hatte infolgedessen die Erfahrung gemacht, daß eine annähernd zwei Dezigramm große Metallmenge vorhanden sein muß, wenn die unvermeidlichen, bei dem hohen spezifischen Gewicht des Platins stark ins Gewicht fallenden Verluste nicht allzu alterierend auf das Resultat wirken sollen. Höchst leidig ist der Umstand, daß die Reduktionsflüssigkeit, wenngleich bei Anwendung eines Doppelfilters zunächst klar filtrierend, doch stets ein durch kolloidales Platin trüb grau gefärbtes Filtrat gibt, sobald man mit Wasser zu waschen beginnt. Es empfiehlt sich darum, die einzelnen Filtratpartien möglichst gesondert aufzufangen und trübe Anteile gleich wieder so oft aufs Filter zu geben, bis neuerdings Klarheit erreicht ist. Es wird dadurch für eine möglichst innige Berührung mit der Luft Sorge getragen, die nach Neubauer[2]) die Abscheidung kolloiden Platins sehr befördert.

Reduktionsdauer:	Resultate:	
24 stündiges Kochen	0,1971 g Pt = 99,95 %	Mittel 0,1972 g = 100 %.
24 „ „	0,1972 „ „ = 100 „	
20 „ „	0,1972 „ „ = 100 „	
24 „ „	0,1973 „ „ = 100,06 „	
12 „ „	0,1962 „ „ = 99,5 „	
12 „ „	0,1966 „ „ = 99,7 „	

[1]) Treadwell, Anal. Chem. 1902, II., 170.
[2]) Classen, Anal. Chem. 1901, I., 847.

Wie ersichtlich, darf an der 24stündigen Reduktionsdauer durch Kochen am Rückflußkühler keine wesentliche Kürzung vorgenommen werden. In einer anderen Versuchsreihe war nur von der Hälfte obiger Platinmenge, also 0,0986 g ausgegangen worden. Die Konstanz der Resultate war damit verloren gegangen; die wiedergefundenen Werte schwankten zwischen 0,0965—0,0979 g Pt = 97,98—99,39%.

Einer nachträglichen Beobachtung entsprechend läßt sich die Entstehung kolloidalen Platins sehr weitgehend dadurch aufheben, daß man der mit Ammoniak neutralisierten Platinlösung außer Ameisensäure noch einige Gramme Chlorammonium zusetzt. Eine event. auftretende Ausscheidung von Platinsalmiak ist ohne Schaden, sie begünstigt vielmehr die Abscheidung grobpulverigen Metalls.

Versuche mit Hydrazinsalzen. Die außerordentlich prompte Reduktionswirkung der Hydrazinverbindungen auf Platin veranlaßte mich, diese zu quantitativen Versuchen heranzuziehen. Ich erinnere mich dieser bezüglich eines im Chemischen Zentralblatt enthaltenen, leider nicht wiederfindbaren Literaturvermerkes, wonach Hydrazinsalze zur quantitativen Platinbestimmung ungeeignet sein sollen, weil zu hohe Resultate ergebend. Ich stellte meine Versuche mit den beiden wichtigsten Salzen des Hydrazins, dem Sulfat und Hydrochlorid in der Weise an, daß die heiße Platinlösung hiermit 1—2 Stunden behandelt wurde, eine Zeitdauer, nach der stets metallfreie Filtrate gewinnbar waren.

Angewandt	Gefunden mit Hydrazinsulfat	Gefunden mit Hydrazinhydrochlorid
Pt 0,1972 g = 100%	0,1984 g = 100,6 %	0,1970 g = 99,9 %
	0,1977 „ = 100,26 „	0,1966 „ = 99,7 „
	0,1989 „ = 100,86 „	0,1970 „ = 99,95 „
	0,1981 „ = 100,4 „	0,1970 „ = 99,90 „
Durchschnitt	100,53%	99,86%

Wie ersichtlich verhalten sich die beiden Salze verschieden, während das Sulfat zu hohe Werte anzeigt, ergibt das Hydrochlorid wohl brauchbare Zahlen. Eine Erklärung hierfür möchte ich an dieser Stelle noch nicht geben, soviel dürfte jedoch feststehen, daß das Plus eine Funktion des $NH_2 \cdot NH_2$- und nicht des SO_4-Ions darstellt.

Da die Reduktion nicht allein sich rasch vollzieht, sondern auch einen gut filtrierenden grobflockigen Mohr liefert, so gestaltet sich eine Platinbestimmung nach diesem Verfahren wesentlich einfacher als nach dem ersterwähnten. Man verfährt im einzelnen wie folgt: Das Analysenmaterial wird im Erlenmeyerkolben mit Wasser auf ein Volum von etwa 100 ccm gebracht, zur Neutralisierung etwa vorhandener Mineralsäure mit etwas Natriumacetat versetzt, und dann mit ca. 3 g

Hydrazinchlorhydrat solange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Flüssigkeit vollkommen wasserklar geworden, was nach 2 Stunden ganz sicher erreicht ist. Man gießt sodann durch ein Doppelfilter ab und wäscht noch einige Male nach. Nach dem Trocknen wird in der Platinspirale verascht und im Tiegel ca. 10 Minuten geglüht. Die Anwendung eines Doppelfilters ist auch hier angezeigt, um den Mohr in eine dichtere Aschenhülle zu kleiden und damit sicherer vor einem Anschweißen an den Platindraht zu bewahren.

Platinabscheidung durch Veraschen. Für die Bestimmung des Platins in Platinchlorid- bezw. Platinchlorwasserstofflösungen findet man in den Lehrbüchern einen Zusatz von Chlorammonium, also eine vorherige Umsetzung zu Platinsalmiak vorgeschrieben. In Bezug auf ein direktes Erhitzen der eingedampften Lösungen bemerkt Fresenius[1]) „Resultate höchst ungenau." In der Tat erhielt ich auch bei der Mehrzahl der angestellten direkten Glühversuche Unterwerte. Tiegelrand und Tiegeldeckel beschlugen sich nahezu unvermeidlicherweise mit Platinspiegeln, wie solche auch beim Veraschen von Platinsalmiak bei allzu raschem Erhitzen entstehen können. Merkwürdigerweise tun die wenigsten Lehrbücher der analytischen Chemie dieses Umstandes Erwähnung. Treadwell[2]) äußert sich hierüber in folgender Weise: „Durch die trockene Destillation des Filters bildet sich Kohlenoxyd und durch die Zersetzung des Platinsalmiaks entsteht Chlor. Zusammen wirkt es auf das metallische Platin ein und erzeugt flüchtige Platinverbindungen ($PtCl_2 \cdot CO$; $PtCl_2 \cdot 2CO$ und $2PtCl_2 \cdot 3CO$), welche aber später, durch den vorhandenen Wasserdampf unter Bildung des genannten Anfluges zersetzt werden." Diesem Erklärungsversuche gegenüber möchte ich bemerken, daß bei meinen Versuchen die Platinlösungen direkt im Tiegel verdampft und weiter erhitzt wurden, die Spiegel also entstanden ohne daß Kohle zugegen gewesen wäre. An den Stellen, wo diese auftreten, sind zunächst Anflüge eines grünlichgelben Sublimates wahrnehmbar, die bei einer Temperatur von nicht über 300° sich bilden, und dann bei höherer Temperatur zerlegt werden. Metallisches Platin wird bei jener Temperatur noch garnicht gebildet — es ist erst die Bildungstemperatur von $PtCl_2$, darum kann auch das flüchtige Produkt nicht aus reduziertem Metall hervorgehen. Wie es mir scheinen will, kann es sich hier um gar nichts anderes handeln als um die Flüchtigkeit von Platinchlorür, in der durch die Zersetzung der Chloroplatinsäure hervorgerufenen Chloratmosphäre (ev. unter Beihilfe der Salzsäure).

$$H_2PtCl_6 = PtCl_2 + Cl_2 + 2HCl.$$

[1]) Quant. Anal. 1875, I, 191.

[2]) Quant. Anal. 1902, 170,

Mit der experimentellen Bestätigung dessen werde ich mich gelegentlich befassen, da die Literatur nur Angaben über die Flüchtigkeit des Platinmetalles und Chlorides im Chlorstrom aufzuweisen scheint[1]).

Eine direkte analytische Verarbeitung reiner Platinlösungen ist nun dennoch sehr leicht möglich und zu guten Resultaten führend, wenn die Zersetzung im Wasserstoffstrom vorgenommen wird. Es ist zweckmäßig wie folgt zu verfahren: Man dampft das Untersuchungsmaterial in einem glasierten Rose'schen Tiegel, der üblichen hohen Form, auf dem Wasserbade zur Trockne ein, erhitzt dann weiter mit einer 2 cm hohen Bunsenflamme, die so tief steht, daß in der nochmals sich verflüssigenden Masse gelindes Blasenwerfen auftritt, das bald zu einer völligen Verkrustung führt. Nunmehr läßt man, mit oder ohne Deckel, durch eine Rose'sche Zuleitungsröhre einen ziemlich raschen Wasserstoffstrom (ca. 5 Blasen pr. Sek.) in den Tiegel eintreten, womit sofortige Reduktion einsetzt. Obige Temperatur behält man solange bei, bis keine Salzsäuredämpfe durch den Geruch mehr wahrnehmbar sind, was nach etwa 5 Minuten der Fall ist. Hierauf kann die Flamme in einigen rasch aufeinanderfolgenden Ansätzen größer gedreht werden. Nachdem der Tiegel ins Glühen geraten, wird der Wasserstoff abgestellt und noch einige Minuten weiter geglüht, worauf man zur Wägung im Exsiccator erkalten läßt.

Gefunden:	0,1973 g Pt	=	100,06%
	0,1972 „ „	=	100 „
	0,1980 „ „	=	100,4 „
Angewandt:	0,1972 „ „	=	100 „.

Das Platin sintert bei diesem Verfahren zu einer mehr oder weniger metallisch glänzenden und kohärenten Scheibe zusammen.

Die Wasserstoffzufuhr war gewählt worden von der Voraussetzung aus, daß durch eine möglichst rasche Entfernung des Zersetzungschlors die Flüchtigkeit des Platinchlorürs zu vermeiden ist. Die Resultate befürworten die Richtigkeit dieser Annahme. Zweifellos ist die günstige Wirkung oben besprochener Salmiakzusätze auf dieselbe Ursache zurückzuführen, nur insofern eine weniger vollkommene als die gleichzeitig reduzierende Wirkung des Wasserstoffs fehlt.

An einigen im Zeitraum von 24 Stunden zufälligerweise mehrmals wiederholten Wägungen machte ich die auffallende Wahrnehmung einer Gewichtszunahme, die mich veranlaßte mit einer größeren Anzahl meiner Analysenprodukte mehrfache Wägungen auszuführen, deren Ergebnisse beistehend verzeichnet sind. Die Erscheinung selbst ist inzwischen durch Lothar Wöhler[2]) beobachtet und bearbeitet worden.

[1]) Troost und Hautefeuille, Compt. rend. 84, 947. Seelheim, Berl. Ber. 12, 2066.

[2]) Berl. Ber. 36, 3475.

Wie aus dessen vortrefflicher Untersuchung bekannt, handelt es sich dabei um eine Oxydation des Platins zu Platinoxydul bezw. Platinoxydulhydrat. Die Tabelle mag immerhin erweisen, welche Aenderung die Werte analytischer Mengen durch diese Autooxydation erleiden, und daß es einen wesentlichen Unterschied ausmacht ob bei einer Platinbestimmung die Wägung alsbald nach dem Erkalten ausgeführt wird oder erst 24 Stunden hernach. Ersteres wird als Norm zu postulieren sein. Wie schließlich noch ersichtlich, erleiden die im Rosetiegel behandelten metallischen Proben die geringste Veränderung. Es steht das mit den von Wöhler gemachten Versuchen im Einklang, wonach die Oxydationsgeschwindigkeit proportional der Feinheit der Verteilung ist.

Verfahren	I. Wägung	Wiederholung nach 24 Std.	Wiedererhitzt und gewogen	Nach weiteren 24 Std. gewogen	Wiedererhitzt und gewogen	Wägung nach nochmals 24 Std. wiederholt	Steigerung %
Hydrazinsulfat	0,1984 100,6%	0,1990 100,91%	—	—	—	—	0,31
„	0,1977 100,26%	—	—	0,1988 100,8%	—	—	0,54
„	0,1960 99,4%	—	—	0,1979 100,35%	—	—	0,95
Ameisensäure	0,1972 100%	—	—	0,1976 100,2%	—	—	0,2
„	0,1962 99,5%	0,1968 99,8%	0,1968 99,8%	0,1968 99,8%	—	—	0,3
Hydrazinsulfat	0,1989 100,86%	0,2001 101,47%	0,2002 101,5%	0,2003 101,6%	—	—	1,74
„	0,1969 99,85%	0,1984 100,6%	0,1984 100,6%	0,1984 100,6%	—	—	0,75
„	0,1981 100,4%	0,1986 100,7%	0,1986 100,7%	0,1986 100,7%	—	—	0,3
Ameisensäure	0,1972 100%	0,1980 100,4%	0,1978 100,3%	—	0,1988 100,8%	0,1988 100,8%	0,8
Hydrazinchlorhydr.	0,1958 99,4%	0,1963 99,54%	0,1963 99,54%	0,1963 99,54%	—	—	0,15
„	0,197 99,9%	—	—	0,1977 100,25%	0,1975 100,15%	0,1975 100,15%	0,35
„	0,1966 99,7%	—	—	0,1976 100,2%	0,1970 99,9%	0,1971 99,95%	0,5
„	0,197 99,9%	0,1976 100,2%	—	0,1976 100,2%	—	—	0,3
Rosetiegel	0,1973 100,06%	0,1976 100,2%	0,1976 100,2%	0,1977 100,25%	—	—	0,19
„	0,1972 100%	0,1975 100,15%	0,1972 100%	0,1978 100,3%	0,1976 100,2%	—	0,3
„	0,1980 100,4%	0,1984 100,6%	—	0,1960 99,4%	0,1980 100,4%	—	0,2

Fällung als Tl_2PtCl_6. Die gewichtsanalytische Bestimmbarkeit des Platins in Form seiner Thalliumkomplexverbindung, welche zur volumetrischen Bestimmung gedient hatte, erschien mir untersuchenswert von wegen deren großer Schwerlöslichkeit und der günstigen Gewichtsverhältnisse $Pt : Tl_2PtCl_6 = 194{,}83 : 815{,}85$.

In nachstehenden Versuchen wurden 10 ccm einer durch Eindampfen von freier Säure befreiten H_2PtCl_6-Lösung (= 0,05634 g Pt) in eine siedend heiße Lösung von 0,5 g Thalliumnitrat in ca. 75 ccm Wasser gegossen und 6 Stunden zum Absetzen in kaltes Wasser gestellt. Hernach wurde filtriert, gewaschen und bei 105° getrocknet. Filter sind zur Sammlung des Niederschlages durchaus ungeeignet, da einesteils der Niederschlag an dem Trichterrande emporkriecht und sobald man mit Wasser nachzuwaschen beginnt, hartnäckig durchs Filter läuft. So wurden gefunden:

0,2317 g	Tl_2PtCl_6	= 0,05534 g	Pt	= 98,23 %
0,2331 „	„	= 0,05566 „	„	= 98,8 „
0,2311 „	„	= 0,05519 „	„	= 97,96 „.

Klare Filtrate und brauchbare Werte werden gewonnen wenn das Analysenprodukt im Goochtiegel über einer reichlichen Asbestschicht bei gelinde wirkender Pumpe abgesaugt und einige Male mit kleinen Wasserquantitäten nachgewaschen wird.

Gefunden: 0,2354 g	Tl_2PtCl_6	= 0,05622 g	Pt	= 99,78 %
0,2342 „	„	= 0,05593 „	„	= 99,27 „
0,2336 „	„	= 0,05580 „	„	= 99,04 „
0,2352 „	„	= 0,05620 „	„	= 99,73 „.

Man wird sich dieses Verfahrens da bedienen können, wo die Reduktionsmethoden ausgeschlossen sind und sonst zur Fällung als Ammoniumchloroplatinat geschritten werden mußte, das jedoch infolge seiner beträchtlichen Löslichkeit stets Unterwerte ergibt.

Chem. Univers.-Laborator. (Phil. Abt.) Freiburg i. B.

Ueber den Bromschwefel.

Von Georg Korndörfer.

(Eingegangen den 3. II. 1904.)

In den letzten Jahren habe ich wiederholt Bromwasserstoff im pharmazeutischen Laboratorium nach dem von A. Naumann[1]) angegebenen Verfahren durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Brom bei Gegenwart von Wasser dargestellt. Ich habe hierbei Gelegenheit gehabt, die Angaben dieses Forschers durchaus zu be-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1876, S. 1574.

stätigen. Erfolgte die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf Brom bei Gegenwart einer größeren Menge von Wasser, so verlief die Reaktion im wesentlichen im Sinne der Gleichung

$$H_2S + 2Br = 2HBr + S.$$

Wurde dagegen hierbei im Vergleich zu dem angewandten Brom nur eine geringe Menge von Wasser genommen, so trat eine weitere Reaktion unter Bildung von Bromschwefel ein. Als ich z. B. zur Entwickelung von gasförmigem Bromwasserstoff in einer Drechselschen Waschflasche ca. 30 ccm Brom etwa 2 cm hoch mit Wasser überschichtete und darauf Schwefelwasserstoff einleitete, bis der Geruch nach Brom vollständig verschwunden war, wobei zur Mäßigung der Reaktionstemperatur die Waschflasche in einem Becherglase durch kaltes Wasser abgekühlt wurde, erhielt ich einige Kubikzentimeter einer roten öligen Flüssigkeit von sehr hohem spezifischen Gewicht, welche leicht im Scheidetrichter von der darüberstehenden wässerigen Schicht getrennt werden konnte. Zur Entfernung des gelösten Bromwasserstoffes wurde dieselbe mit einigen Körnchen reinen trockenen Kaliumkarbonats geschüttelt und darauf in ein vollkommen trockenes, gut verschließbares Präparatenglas gegossen. Die Flüssigkeit zeigte die dem Bromschwefel zukommende Eigenschaft, die Gefäßwandungen nicht zu benetzen.

Zur Identifizierung dieser Flüssigkeit als Bromschwefel wurde eine kleine Menge derselben in einem Cariusgläschen abgewogen und im zugeschmolzenen Rohre, bei Gegenwart von Silbernitrat und Salpetersäure, mehrere Stunden lang auf 200—220° erhitzt. Das abgeschiedene Bromsilber wurde gewogen und in dem Filtrate von demselben nach Entfernung des Silbers durch Salzsäure die entstandene Schwefelsäure bestimmt.

0,3538 g gaben 0,5740 g AgBr und 0,7968 g $BaSO_4$.

	Gefunden:	Berechnet:
Br	69,04%	71,38%
S	30,98 „	28,62 „.

Aus diesen Daten geht hervor, daß das erhaltene Produkt im wesentlichen Einfach-Bromschwefel, S_2Br_2, ist. Es enthält nach der Analyse 96,72% S_2Br_2 und 3,28% S. Diese von mir gefundenen Zahlen stimmen wesentlich besser auf die Formel S_2Br_2 als die von Naumann angegebenen, welcher folgende Werte gefunden hat:

a) in den rohen, mit HBr nahezu gesättigten Produkte 77% Br.
b) nach zweitägigem Stehen über Aetzkalk . . . . 66 „ „
c) nach mehrmonatigem Stehen über Aetzkalk . . . 61 „ „

Ich habe diesen gelegentlich erhaltenen Bromschwefel dazu angewendet, um einige Reaktionen damit anzustellen, über welche ich im folgenden berichten möchte.

Mit *kaltem* Wasser reagiert der Bromschwefel nur sehr träge; er sinkt darin unter, während das Wasser durch ausgeschiedenen Schwefel

sich allmählich milchig trübt. Durch *warmes* Wasser wird der Bromschwefel schnell zersetzt. Er soll dabei in Bromwasserstoff, schweflige Säure und Schwefel zerfallen[1]), nach Harms[2]) dagegen Bromwasserstoff, Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff und eine andere schwefelreiche Verbindung von unbekannter Zusammensetzung liefern.

Sehr glatt reagiert, wie ich gefunden habe, der Bromschwefel mit verdünnter Kalilauge, sowie mit Natriumbikarbonat. Ueber die unter diesen Bedingungen stattfindenden Zersetzungen habe ich keine Angaben in der Literatur finden können. Es schien mir daher von Interesse, zuzusehen, ob die Zersetzung des Bromschwefels durch diese Reagentien in analoger Weise wie durch Wasser erfolgte, um zugleich hierdurch zu entscheiden, ob die über diese Zersetzung vorliegende Angabe von Michaelis oder die von Harms die richtige ist.

Mit Kalilauge würde, wenn die Zersetzung des Bromschwefels durch Wasser in Bromwasserstoff, Schwefeldioxyd und Schwefel als richtig angenommen wird, der Bromschwefel im Sinne folgender Gleichung reagieren:

$$2\,S_2Br_2 + 6\,KHO = 4\,KBr + K_2SO_3 + 3\,S + 3\,H_2O.$$

Die Richtigkeit dieser Gleichung müßte leicht dadurch festzustellen sein, daß eine gewogene Menge des Bromschwefels mit einer abgemessenen Menge überschüssiger Normal-Kalilauge oder -Natronlauge zusammengebracht, nach Beendigung der Zersetzung den Ueberschuß an Lauge unter Verwendung von Methylorange als Indikator, mit Normalsalzsäure zurücktitriert und daraus berechnet würde, wieviel Kalihydrat zur Zersetzung des Schwefelbromürs verbraucht worden war. Ich habe einige Versuche in der Richtung angestellt und bin der berechneten Menge Normalnatronlauge resp. Natronhydrat sehr nahe gekommen. Die theoretisch erforderliche Menge wurde jedoch nicht erreicht. Es liegt dies vermutlich daran, daß der Schwefel sich bei dieser Reaktion in schmieriger Form abscheidet und infolgedessen kleine Mengen Bromschwefel einschließt, welche hierdurch der Zersetzung entgehen.

1. 0,2588 g[3]) der roten Flüssigkeit, entsprechend 0,2503 g reinem Bromschwefel + 0,0085 g Schwefel, wurden mit 50 ccm Wasser und 9,75 ccm N.-Natronlauge bis zur Zersetzung stehen gelassen. Zur Rücktitration der überschüssigen Lauge waren erforderlich 6,6 ccm N.-Salzsäure. Der Bromschwefel war also zersetzt worden durch 3,15 ccm N.-Natronlauge.

Nach der Gleichung $2\,S_2Br_2 + 6\,KHO = 4\,KBr + K_2SO_3 + 3\,S + 3\,H_2O$ berechnen sich 3,35 ccm N.-Natronlauge. Gef. also 93,98 % der berechneten Menge.

[1]) Michaelis, Lehrb. d. anorg. Chemie, Bd. I, S. 609.

[2]) Arch. d. Pharm., Bd. 86, S. 148.

[3]) Das Abwiegen des Bromschwefels geschah in kleinen Präparatenzylindern. Dieselben wurden mit dem Schwefelbromür gefüllt in einem mit eingeriebenem Glasstöpsel versehenen weithalsigen Glase gewogen, der Bromschwefel wurde darauf in die betreffende Reaktionsflüssigkeit gegossen und das leere Gläschen zurückgewogen.

2. 0,2532 g = 0,2449 g Bromschwefel + 0,0083 g Schwefel erforderten in gleicher Weise behandelt gleichfalls 3,15 ccm N.-Natronlauge zur Zersetzung = 96,06 % der berechneten Menge (3,33 ccm).

In analoger Weise dürfte sich die Zersetzung des Bromschwefels unter Anwendung von Natriumbikarbonat gestalten:

$$2S_2Br_2 + 6NaHCO_3 = 4NaBr + Na_2SO_3 + 3S + 6CO_2 + 3H_2O.$$

In diesem Falle scheidet sich der Schwefel mehr in pulveriger Form aus, haftet nicht an den Gefäßwandungen und läßt sich daher gut quantitativ auf einem Filter sammeln.

Zum Beweise obiger Gleichung habe ich zunächst versucht die gebildete schwefelige Säure quantitativ zu bestimmen. Ich bediente mich des Verfahrens von E. Rupp[1]). Eine abgewogene Menge Bromschwefel wurde zu diesem Behufe in eine Mischung von 5 g Natriumbikarbonat und 50 ccm Wasser gebracht, nach beendigter Zersetzung $^n/_{10}$ Jodlösung im Ueberschuß zugefügt und nach viertelstündigem Stehen der Ueberschuß an Jod durch $^n/_{10}$ Natriumthiosulfat zurücktitriert. Eine gewisse Menge Jodlösung wurde hierbei stets verbraucht, jedoch bei weitem nicht die nach obiger Gleichung berechnete Menge. Es muß also unter diesen Bedingungen ein Teil der a priori gebildeten schwefeligen Säure eine Oxydation erleiden. Der Verbrauch einer gewissen Menge Jodlösung beweist aber, daß bei dieser Reaktion tatsächlich schwefelige Säure entstanden ist, da in dem Reaktionsgemisch sonst keine Substanz sich findet, welche Jod binden könnte.

1. Angew. 0,2416 g = 0,2337 g Bromschwefel + 0,0079 g Schwefel, und 20,1 ccm $^n/_{10}$ Jodlösung. Zur Rücktitration des überschüssigen Jods waren erforderlich 14,91 ccm $^n/_{10}$ Natriumthiosulfatlösung. Gefunden demnach 0,01665 g SO_3. Es berechnen sich 0,0333 g.

2. 0,2834 g = 0,2741 g Bromschwefel + 0,0093 g Schwefel entfärbten 9,8 ccm $^n/_{10}$ Jodlösung = 0,03139 g SO_2. Berechnet 0,0391 g SO_2.

Die Versuche wurden in Glasstöpselflaschen vorgenommen.

Als ein anderer Weg, die Richtigkeit obiger Gleichung zu beweisen, erschien der folgende: Eine gewogene Menge Bromschwefel wird durch eine abgemessene Menge titrierter, etwa ½ normaler, überschüssiger Natriumbikarbonatlösung zersetzt, und der Ueberschuß an Natriumbikarbonat alsdann zurücktitriert. Man erhält auf diese Weise die Menge von Natrium, welche an Brom und schwefelige Säure gebunden ist. Wird hierauf in dem Gemisch das Brom bestimmt, so läßt sich nun die Menge des entstandenen, schwefligsauren Natriums berechnen. Außerdem kann der ausgeschiedene Schwefel noch gesammelt und direkt bestimmt werden.

Dieser Weg hat sich jedoch als nicht gangbar erwiesen. Beim Versuche nach der Zersetzung des Bromschwefels das überschüssige Natriumbikarbonat, unter Anwendung von Methylorange als Indikator

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1902, S. 3694.

mit N.-Salpetersäure zurückzutitrieren, färbte sich die Flüssigkeit schon nach Zusatz von 1—2 ccm der Säure rosa, indem der suspendierte Schwefel vermutlich durch Flächenanziehung eine kleine Menge Farbstoff und etwas Säure auf sich niederschlug, sich dadurch rötlich färbte und der ganzen Flüssigkeit einen roten Schein verlieh, welcher eine Endreaktion nicht erkennen ließ. Gelindes Erwärmen beseitigte den Uebelstand nicht, ebenso wenig führte es zum Ziele, daß ich den Schwefel abfiltrierte und einen aliquoten Teil des klaren Filtrates titrierte.

Unter diesen Umständen blieb, da die maßanalytischen Methoden versagten, nur übrig, die Zersetzung des Bromschwefels durch Natriumbikarbonat gewichtsanalytisch zu verfolgen. Zu diesem Zwecke wurde eine gewogene Menge Bromschwefel mit ca. ½ normaler Natriumbikarbonatlösung zersetzt und der ausgeschiedene Schwefel auf einem Filter gesammelt. Das Auswaschen desselben mußte mit Natriumbikarbonatlösung der gleichen Konzentration geschehen, weil er bei Anwendung von reinem Wasser durch das Filter ging. Der Schwefel wurde darauf mit dem Filter zusammen mit rauchender Salpetersäure oxydiert und als $BaSO_4$ zur Wägung gebracht. Das Filtrat von dem Schwefel wurde etwas eingedampft, mit Salpetersäure angesäuert und darauf das Brom als AgBr gefällt und gewogen. Das Filtrat vom Bromsilber wurde unter Zusatz von etwas Bromwasser konzentriert und der als schwefelige Säure in Lösung gegangene Schwefel nunmehr auch als $BaSO_4$ bestimmt. Die erhaltenen Zahlen stehen, wie aus dem Nachstehenden ersichtlich ist, mit der oben angegebenen Zersetzungsgleichung annähernd im Einklang.

0,3096 g = 0,29945 g Bromschwefel + 0,01015 g S wurden mit Natriumbikarbonatlösung zersetzt. Der abgeschiedene Schwefel lieferte 0,4908 g $BaSO_4$ = 0,0674 g S. Berechnet 0,07445 g S. Aus dem Filtrat von demSchwefel wurden 0,5150 g AgBr erhalten = 0,2191 g Br. Berechnet 0,2138 g Br.

Das Filtrat vom AgBr ergab 0,1660 g $BaSO_4$ = 0,02279 g S. Berechnet 0,02142 g S aus der entstandenen schwefeligen Säure.

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß die Zersetzung des Bromschwefels durch Natriumbikarbonat zwar keine glatte ist, jedoch wohl im wesentlichen nach der Gleichung

$$2\,S_2Br_2 + 6\,NaHCO_3 = 4\,NaBr + Na_2SO_3 + 4\,CO_2 + 3\,S + 2\,H_2O$$

erfolgt.

Bei dieser Zersetzung entsteht wahrscheinlich auch eine geringe Menge einer Polythionsäure, denn das aus dem Filtrate von dem Schwefel ausgefällte Bromsilber scheidet sich bräunlich gefärbt aus. Auf diesen Umstand ist es wohl auch zurückzuführen, daß etwas weniger als drei Atome ausgeschiedener Schwefel und etwas mehr als ein Atom gelöster Schwefel gefunden wurden.

Marburg, den 3. Februar 1904. Pharm.-chem. Institut.

Anzeigen.

1/1 Seite zum Preise von M 50.—; 1/2 Seite zum Preise von M 30.—; 1/4 Seite zum Preise von M 20.—; 1/8 Seite zum Preise von M 10.—. Die Grundschrift ist Petit. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 4100 — M 10.—. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv“ entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

DIE UMSCHAU

BERICHTET ÜBER DIE FORTSCHRITTE HAUPTSÄCHLICH DER WISSENSCHAFT UND TECHNIK, IN ZWEITER LINIE DER LITERATUR UND KUNST.

12

Jährlich 52 Nummern. Illustriert.

»Die Umschau« zählt nur die hervorragendsten Fachmänner zu ihren Mitarbeitern.

Prospekt gratis durch jede Buchhandlung, sowie den Verlag H. Bechhold, Frankfurt a. M., Neue Kräme 19/21.

Signirapparat

allein. Erfindung des Pharmazeut. **J. Pospisil, Stefanau-Olmütz.** Unbezahlbar zum vorschriftsmässigen Signiren der Standgefässe, Schubladen, Preisnotiren etc. liefert schöne, dauerhafte Schilder in allen vorkommenden Grössen in schwarzer, rother und weisser Schrift. **Muster gratis.** Andere Signirapparate sind Nachahmungen. [3

Extr. Filicis Ph. G. IV.

Frisch bereitet.

Dr. Weppen & Lüders,

Blankenburg a. Harz. [5

Schweisshemmend
THEODOR HAHN'S
FLÜSSIGE FORMALINSEIFE
Fl. à 250 gr. Mk. 1.30 } durch die
„ „ 1000 „ „ 3.00 } Apotheken.
TH. HAHN & Co. Schwedt a. O.

[6

Diese Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften (in der Regel monatlich einmal) in einem jährlichen Umfange von 40 bis 50 Bogen. Ladenpreis für den Jahrgang Mk. 12,– .

Alle Beiträge für das „**Archiv**“ sind an die

Archiv-Redaktion

Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. *E. Schmidt* in Marburg (Hessen) oder Herrn Geh. Med.-Rat Professor Dr. *H. Beckurts* in Braunschweig, alle die Anzeigen u. s. w., überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an den

Deutschen Apotheker-Verein

Berlin C. 2, Neue Friedrichstr. 43

einzusenden.

Vierteljahresschrift für praktische Pharmazie.

Von dieser mit großem Beifall aufgenommenen Zeitschrift erscheint demnächst

das zweite Heft.

Wer noch nicht abonniert ist, dieses Heft aber pünktlich zu erhalten wünscht, wird gut tun, recht bald bei seinem Postamte zu abonnieren. Ein Bestellschein lag dem Probehefte bei. Jährlicher Bezugspreis 5 Mark (ausschl. Bestellgeld).

Chemische Fabrik von Heyden Radebeul-Dresden.

Originalprodukte „HEYDEN“

von uns in die Medizin eingeführt:

Salicylsäure, salicylsaures Natrium, Salol, Creosotal, Duotal (Guajacolum carbonicum), **Xeroform, Acoin, Collargolum, Solveol, Orphol** etc.

Von vielen Ärzten werden die **Originalpräparate „Heyden“** speziell gewünscht.

Neu: Salocreol

neutrales Öl, das beste Mittel zur äußerlichen Behandlung rheumatischer Erkrankungen und skrofulöser Drüsenanschwellungen.

Neu: **Gebrauchsfertige Nährklistiere**

nach Prof. Dr. Schmidt.

Wir liefern in bester Qualität **Acetylsalicylsäure** in Substanz und als leicht zerfallende Tabletten,

Guajacol, cryst. und liquid., **salicylsaures Wismut, Benzonaphtol, Betol, Phenacetin, Lactophenin, Hexamethylentetramin, Diacetylmorphinum hydrochlor., Kalium sulfoguaiacolicum** etc.

Verkauf durch den Gross-Drogenhandel.

Angefügt eine Beilage von L. Jourdan in Frankfurt a. M. und ein Prospekt der Verlagsbuchhandlung von Bonnets & Hochfeld in Potsdam.

Druck von Denter & Nicolas, Berlin C., Neue Friedrichstrasse 43.

ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 242. Heft 3.

BERLIN.
Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.
1904.

Ausgegeben den 8. April 1904.

INHALT.

Seite

H. Thoms und **B. Molle**, Ueber die Zusammensetzung des ätherischen Lorbeerblätteröles 161

Dieselben, Ueber die Reduktion des Cineols 181

J. Prescher, Borsäure in Nahrungsmitteln 194

E. Schmidt, Zur Kenntnis der Rhamnoside 210

N. Waliaschko, Ueber das Rutin der Gartenraute (Ruta graveolens) 225

Eingegangene Beiträge.

C. Dieterich, Zur Säurezahl des Kolophoniums.

H. Kunz-Krause, Ueber das Vorkommen aliphatisch-alicyklischer Verbindungen im Pflanzenreiche.

H. Kunz-Krause und **P. Schelle**, Ueber die Cyklogallipharsäure, eine neue, in den Galläpfeln vorkommende cyklische Fettsäure.

E. Schmidt, Ueber das Citropten.

H. Pommerehne, Ueber das Damascenin.

A. Tschirch und **O. Saal**, Colophonia-Elemi von Colophonia Mauritiana.

Dieselben, Tacamahaca-Elemi.

Dieselben, Allgemeine Betrachtungen über die Harze der Elemi-Gruppe.

Dieselben, Das echte Tacamahac des Handels.

(Geschlossen den 1. IV. 1904.)

von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

sämmtlicher Gefässe u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch

Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefässe.

Specialität: Einrichtung v. Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franco. [4

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.

Ueber die Zusammensetzung des ätherischen Lorbeerblätteröles.

LIBRARY NEW YORK BOTANICAL GARDEN

Von H. Thoms und B. Molle.

(Eingegangen den 22. I. 1904.)

Unter dem Namen Lorbeeröl befinden sich drei verschiedene Arten im Handel. Die eine stammt vom kalifornischen Lorbeerbaume *Umbellularia californica Nutt. (Oreodaphne californica Nees, Tetranthera californica Hook. et Arn.; Mountain Laurel, California Bay tree*[1]) und wird als „Kalifornisches Lorbeeröl" gehandelt. Die beiden anderen Arten stammen von *Laurus nobilis L.*, einem zur Familie der Lauraceae gehörenden Baume; sie werden nach ihrer Gewinnung als „Lorbeeröl aus Früchten" und „Lorbeeröl aus Blättern" unterschieden.

Das Lorbeerblätteröl wird durch Destillation in einer Ausbeute von 1—3% gewonnen[2]); es stellt eine hellgelbe Flüssigkeit dar, deren angenehmer kräftiger Geruch anfangs an Cajeputöl erinnert, während er späterhin süßlich wird. Bei einem spezifischen Gewichte von 0,920—0,930 zeigt das Oel eine Linksdrehung von α_D —15° bis —18°.

Nachdem schon früher das ätherische Oel der Früchte einer eingehenderen Untersuchung von verschiedenen Seiten unterzogen war[3]), scheinen Wallach[4]) und Barbaglia[5]) fast gleichzeitig die ersten gewesen zu sein, die auch das ätherische Oel der Blätter einer genaueren Prüfung unterworfen haben[6]). Wallach fand in den von 158° bis 168° siedenden Anteilen Pinen, in der bei 176° siedenden Fraktion Cineol und vermutete in den über 180° siedenden Anteilen Anethol oder, da ein süßer Geschmack nicht wahrzunehmen war, das diesem isomere Methylchavicol. Zu denselben Resultaten gelangte auch Barbaglia.

[1]) Busse, Ueber die Blätter des kalifornischen Lorbeers, Ber. d. Pharm. Ges. 6 (1896), S. 56.

[2]) E. Gildemeister und Fr. Hoffmann, Die ätherischen Oele 1899, S. 524.

[3]) Flückiger, Pharmakognosie 1891, S. 930; Gladstone (Jahresber. d. Chem. 1863, S. 547); Blas (Annal. 134 [1865], S. 1); (Jahresber. 1865, S. 23); Wallach (Annal. 252 [1889], S. 97).

[4]) Wallach, Annal. 252 (1889), S. 95.

[5]) Barbaglia, Atti della societa Toscana di Szienze naturali 1889; Ref. im Pharm. Journ. (London) III 19 (1889), S. 824; Chem. Zentrbl. 1889, S. 290.

[6]) Schimmel & Co., Berichte, Aprilheft 1899, S. 31.

In dem Aprilheft 1899, S. 31 ihrer Berichte erwähnen Schimmel & Co., daß das Lorbeeröl kleine Mengen Eugenol, nachgewiesen als Benzoyleugenol, Schmp. 70°, enthalte.

Da eine vorläufige Prüfung einer von der Firma Schimmel & Co. zur Verfügung gestellten Probe einen interessanten Beitrag zur Kenntnis des Lorbeeröles versprach, haben wir die eingehendere Untersuchung aufgenommen. Das dazu benötigte Oel wurde von der Firma Schimmel & Co. unter der Garantie der Reinheit und Echtheit bezogen.

Es gelangten 2400 g Lorbeeröl zur Verarbeitung.

Das „Lorbeeröl aus Blättern" besitzt eine hellgelbe Farbe und einen angenehm kräftigen, aromatischen Geruch. Der Geschmack ist brennend scharf und etwas bitterlich. Bei deutlich saurer Reaktion und einem optischen Drehungsvermögen von α_D — 15,95° bei 17° im 100 mm-Rohr zeigt das Oel ein spezifisches Gewicht von 0,9215 bei 17°. Ein Oel, welches etwa ein Jahr älter war, hatte ein spezifisches Gewicht von 0,9257 bei 17°.

Als Verseifungszahl	ergab	sich	49,84,
„ Säurezahl	„	„	2,74,
„ Esterzahl	„	„	47,10.

Die freien Säuren.

Um die vorhandenen freien Säuren zu isolieren, wurde das Oel mit dem doppelten Volumen säurefreien Aethers verdünnt und mit einer 2%igen Natriumkarbonatlösung geschüttelt. Die vereinigten wässerigen Anteile wurden mittels Aether von suspendiertem Oele befreit, der Aether durch Einleiten von Kohlensäure und gelindes Erwärmen entfernt und das Ganze auf dem Wasserbade eingeengt.

Da eine Probe beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure eine deutliche Trübung erkennen ließ, wurde die Gesamtmenge in derselben Weise behandelt und der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Hierbei wurde die Flüssigkeit, bis auf ganz geringe Harzmengen, vollkommen blank, und mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säuren ließen sich nicht nachweisen.

Das Destillat wurde mit Natriumkarbonat möglichst genau neutralisiert, auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und mehrere Male mit absolutem Alkohol behandelt. Die nach dem Verdunsten des Alkohols zurückgebliebenen, unangenehm riechenden Natronsalze wurden in destilliertem Wasser gelöst und mit etwas Silbernitratlösung versetzt; der entstandene Niederschlag wurde sofort abfiltriert, zum Filtrat abermals Silbernitrat zugegeben und diese Operation nochmals wiederholt. Als keine Fällung mehr erfolgte, wurde die Flüssigkeit möglichst schnell unter Lichtabschluß eingedampft. Auf diese Weise

erhielten wir vier Fraktionen von Silbersalzen, welche sich beim nachfolgenden fraktionierten Krystallisieren auf drei reduzierten.

Fraktion I.

a) 0,1054 Substanz lieferten 0,0558 Silber, entsprechend 52,94 % Ag.
Nach nochmaligem Umkrystallisieren:
b) 0,0988 Substanz lieferten 0,0515 Ag
c) 0,1326 „ „ 0,0689 „
d) 0,1352 „ „ 0,1412 CO_2 und 0,0541 H_2O.

Berechnet für valeriansaures Silber $C_5H_9O_2Ag$:		Gefunden:
C	28,71	28,48
H	4,34	4,48
Ag	51,64	b) 52,13 c) 51,96.

Fraktion II.

0,1236 Substanz lieferten 0,0692 Ag.

Berechnet für buttersaures Silber $C_4H_7O_2Ag$:		Gefunden:
C	24,62	—
H	3,62	—
Ag	55,36	55,99.

Fraktion III.

a) 0,0986 Substanz lieferten 0,0641 Ag
b) 0,1034 „ „ 0,0670 „
c) 0,1238 „ „ 0,0800 „
d) 0,1522 „ „ 0,0792 CO_2 und 0,0256 H_2O.

Berechnet für essigsaures Silber $C_2H_3O_2Ag$:		Gefunden:
C	14,37	14,19
H	1,81	1,88
Ag	64,65	a) 65,01 b) 64,79 c) 64,62.

Diese Zahlen besagen, daß mit Sicherheit Essigsäure und Valeriansäure nachgewiesen sind; daneben scheint aber auch Isobuttersäure vorhanden zu sein, wofür auch die Löslichkeit der Silbersalze spricht.

Von einer Destillation der freien Säuren, um durch Feststellung der Siedepunkte weiteren Aufschluß zu erhalten, mußte abgesehen werden, da die isolierte Menge eine allzu geringe war.

Das freie Phenol.

Die von den freien Säuren befreite ätherische Lösung des Oeles wurde zunächst mit Wasser gewaschen und alsdann mehrmals mit 5%iger Natronlauge ausgeschüttelt. Die vereinigten alkalischen Ausschüttelungen wurden mit Aether gewaschen und sodann mit Kohlendioxyd gesättigt. Hierbei schied sich ein gelbliches Oel aus, welches der Flüssigkeit mit Aether entzogen wurde.

Der das Phenol enthaltende Aether wurde mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und vorsichtig im Vakuum abgedunstet. Es wurden auf diese Weise ca. 40,0 g aus 2400,0 g Lorbeeröl erhalten. Beim Fraktionieren im Luftbade sott das Oel fast bis auf den letzten Tropfen bei 247°, dies ist der Siedepunkt für Eugenol.

a) 0,2152 Substanz lieferten 0,5781 CO_2 und 0,1377 H_2O
b) 0,2104 „ „ 0,5640 „ „ 0,1405 „

Berechnet für Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$:	Gefunden:
C 73,13	a) 73,26 b) 73,11
H 7,37	a) 7,16 b) 7,47.

Zur weiteren Stütze der Annahme, daß Eugenol vorliege, stellten wir nach bekannter Methode die Benzoylverbindung dar, deren Schmelzpunkt zutreffend bei 70,5° gefunden wurde.

Da ein Versuch, durch Schütteln der von den freien Säuren und dem Phenol befreiten ätherischen Lösung des Oels mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung Aldehyde oder Ketone abzuscheiden, negativ ausfiel, wurde die ätherische Lösung des Oeles mit Wasser bis zur Neutralität desselben gewaschen, von diesem möglichst befreit und der Aether durch vorsichtige, langsame Destillation entfernt.

Verseifung des Oeles.

Die oben angegebene Verseifungszahl und die nach Abzug der Säurezahl verbleibende Esterzahl, welche ungefähr 17 mal so groß ist wie die Säurezahl, machten eine Verseifung des Oeles unumgänglich.

Zu diesem Zwecke wurde das Oel portionsweise mit etwa der doppelten Menge ziemlich konzentrierter alkoholischer Kalilauge drei bis vier Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die einzelnen Portionen wurden vereinigt. Nach einiger Zeit hatte sich ein ganz erhebliches Krystallkonglomerat gebildet, das abgesaugt und mit Aether ausgewaschen wurde.

Ein orientierender Versuch, Erwärmen mit einigen Tropfen Alkohol und etwas verdünnter Schwefelsäure, ließ deutlich Essigestergeruch wahrnehmen. Es wurde ein Teil der Abscheidung aus Alkohol mehrere Male umkrystallisiert, mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das Destillat wurde mit Ammoniakflüssigkeit abgesättigt und eingedampft. Das Ammonsalz, in Wasser gelöst und mit Silbernitrat zerlegt, schied ein weißes Silbersalz aus, das nach zweimaligem Umkrystallisieren folgende Zahlen gab:

0,2582 Substanz lieferten 0,1667 Ag
0,1322 „ „ 0,0688 CO_2 und 0,0217 H_2O.

Berechnet für Silberacetat $C_2H_3O_2Ag$:		Gefunden:
C	14,37	14,19
H	1,81	1,84
Ag	64,65	64,56.

Diese Daten beweisen, daß sich Essigsäure auch als Estersäure im Lorbeeröl befindet und zwar in ziemlich erheblicher Menge.

Die beim Absaugen des Kaliumacetats erhaltene Flüssigkeit wurde durch Destillation auf dem Wasserbade von der Hauptmenge des Alkohols befreit und nach dem Erkalten mehrere Male mit destilliertem Wasser ausgeschüttelt, die vereinigten wässerigen Lösungen mit Aether behandelt, um suspendiertes Oel zu entfernen, auf dem Wasserbade auf ca. 500 ccm eingedampft und mit Kohlendioxyd gesättigt. Das hierbei sich abscheidende Phenol erwies sich nach der Reinigung als Eugenol.

0,1932 Substanz lieferten 0,5192 CO_2 und 0,1257 H_2O.

Berechnet für Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$:		Gefunden:
C	73,13	73,28
H	7,37	7,28.

Es konnte also in dem Lorbeeröle neben freiem auch verestertes Eugenol nachgewiesen werden.

Die veresterten Säuren.

Zur eingehenderen Prüfung dieser wurde die vom ausgeschiedenen Kaliumacetat abfiltrierte und vom Alkohol befreite Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit Filtrierpapierschnitzeln geschüttelt und filtriert. Das Filtrat, welches unangenehm und nach ranziger Butter roch, wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, das Destillat mit Kochsalz gesättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit entwässertem Magnesiumsulfat und Verdunsten des Aethers im Vakuum wurde fraktioniert. Es wurden dabei bis 125° etwa 2 ccm eines fast farblosen, stechend scharf riechenden Vorlaufs erhalten, der als Essigsäure erkannt wurde; dann stieg das Thermometer schnell bis 160° und nun langsam ständig weiter, bis bei etwa 200° alles überdestilliert war. Da es bei der geringen Menge aussichtslos erschien, auf dem Wege des Fraktionierens eine Trennung zu erreichen, wurde alles, bis auf den Vorlauf, mit Wasser angeschüttelt und mit Ammoniakflüssigkeit neutralisiert. Nach Entfernung des geringen Ammoniaküberschusses wurde eine fraktionierte Fällung mit Silbernitrat vorgenommen.

Das zwischen 160° und 200° siedende Säuregemisch.

a) 0,1846 Substanz lieferten 0,4092 CO_2 und 0,1618 H_2O.

b) 0,1870 „ „ 0,4162 „ „ 0,1640 „

	Berechnet für Valeriansäure $C_5H_{10}O_2$:	Capronsäure $C_6H_{12}O_2$:	Gefunden:
C	58,78	62,02	a) 60,46; b) 60,70
H	9,87	10,42	a) 9,80; b) 9,81.

Drei Fraktionen Silbersalze.

Fraktion I.

a) 0,0456 Substanz lieferten 0,0226 Ag = 49,56% Ag.
b) 0,0364 „ „ 0,0178 „ = 48,90 „ „

Fraktion II.

a) 0,0328 Substanz lieferten 0,0160 Ag = 48,78% Ag.
b) 0,0188 „ „ 0,0092 „ = 48,94 „ „
c) 0,0200 „ „ 0,0098 „ = 49,00 „ „

Fraktion III.

a) 0,0294 Substanz lieferten 0,0150 Ag = 51,02% Ag.
b) 0,0412 „ „ 0,0210 „ = 50,97 „ „
c) 0,0726 „ „ 0,0824 CO_2 und 0,0290 H_2O = 30,95% C; 4,47% H.

	Berechnet für Essigsaures Silber $C_2H_3O_2Ag$:	Valeriansaures Silber $C_5H_9O_2Ag$:	Capronsaures Silber $C_6H_{11}O_2Ag$:
C	14,37	28,71	32,28
H	1,81	4,34	4,97
Ag	64,65	51,64	48,40.

Berücksichtigt man einerseits die Prozentzahlen für Silber und andererseits die Analysen des Säuregemisches, ferner auch noch den Geruch und den Siedepunkt zwischen 160° und 200°, so ergibt sich mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit, daß hier ein Gemisch von einer Valeriansäure und Capronsäure vorliegt. Daraufhin ausgerechnet würde nach den Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen ein Gemisch vorliegen von: 40,89% $C_5H_{10}O_2$ und 59,11% $C_6H_{12}O_2$, nach dem Durchschnitt sämtlicher Silberbestimmungen von: 39,27% $C_5H_{10}O_2$ und 60,73% $C_6H_{12}O_2$.

Legt man der Berechnung die bei der III. Silbersalzfraktion erhaltenen Zahlen zu Grunde, so gestaltet sich das Verhältnis 36,23% $C_5H_9O_2Ag$ zu 63,77% $C_6H_{11}O_2Ag$.

Ein derartiges Silbersalzgemisch erfordert 49,61% Silber.

Die beim Schütteln mit den Filtrierpapierschnitzeln von diesen festgehaltenen Anteile der Säuren wurden durch Extraktion mit Aether und Verdunsten desselben wiedergewonnen. Sie stellten eine bräunliche, plastische Masse dar. Es wurden einige Kubikzentimeter absoluten Alkohols hinzugegeben und das Ganze ungefähr 14 Tage sich selbst überlassen. Als sich nach Ablauf dieser Zeit deutlich seidenglänzende Krystalle erkennen ließen, wurde die Masse auf Ton gestrichen und

auf diesem zweimal zur Verdrängung der gröbsten Verunreinigungen mit wenig absolutem Alkohol behandelt. Durch successives Auskochen der vom Tonteller losgelösten Krystallmassen mit Wasser und wiederholtes Abkühlen nach dem Filtrieren konnten 1,66 g (aus 2,4 kg Oel) einer Säure vom Schmp. 146° bis 147° erhalten werden.

Diese Estersäure lieferte bei der Verbrennung auf die Formel $C_{10}H_{14}O_2$ stimmende Werte.

a) 0,1072 Substanz lieferten 0,2828 CO_2 und 0,0806 H_2O.
b) 0,1288 „ „ 0,3394 „ „ 0,0966 „
c) 0,1164 „ „ 0,3064 „ „ 0,0864 „

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C 72,24	a) 71,95; b) 71,86; c) 71,79
H 8,49	a) 8,41; b) 8,39; c) 8,30.

Um die Basizität der Säure zu bestimmen, wurden 0,2042 g Substanz in alkoholischer Lösung mit einer alkoholischen $^n/_{10}$ Kalilauge titriert. Hierbei wurden bis zum Endpunkte der Reaktion 12,3 ccm verbraucht. Diese 12,3 ccm entsprechen 0,0690768 g festen Kalihydrats. Vergleicht man nun das Molekulargewicht von $C_{10}H_{14}O_2$ mit dem des Kalihydrates, 166,106 zu 56,16, so zeigt sich, daß ein Molekül KOH zur Sättigung eines Moleküls $C_{10}H_{14}O_2$ verbraucht worden ist. Daraus ergibt sich, daß die Säure einbasisch ist und ferner, daß ihr das Molekulargewicht 166,106 zukommt.

Des weiteren wurden das Silber-, Blei- und Kupfersalz dargestellt und analysiert.

Salze der Säure $C_{10}H_{14}O_2$.

1. Silbersalz.

0,5038 Substanz lieferten 0,2004 Ag.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_2Ag$:	Gefunden:
Ag 39,53	39,78.

2. Bleisalz.

Wie bei der Darstellung des Silbersalzes, wurde auch bei der Bildung der Bleiverbindung ein Ueberschuß an Fällungsmittel sorgfältigst vermieden. Zur wässerigen Säurelösung wurden einige Tropfen Essigsäure und dann tropfenweise Bleiacetatlösung gegeben. Die Bleiverbindung schied sich in weißen Flocken aus, welche abgesaugt und aus Aether-Alkohol krystallisiert wurden.

0,1262 Substanz lieferten 0,0708 SO_4Pb.

Berechnet für $(C_{10}H_{13}O_2)_2Pb$:	Gefunden:
Pb 38,52	38,31.

3. Kupfersalz.

Die Säure wurde in etwas Natriumkarbonatlösung gelöst und nun soviel verdünnte Schwefelsäure zugegeben, daß gerade eine

schwache Opalescenz auftrat. Hierauf wurde ein kleiner Ueberschuß an Kupfersulfatlösung zugesetzt. Da sich das abgesaugte und getrocknete Kupfersalz als in Chloroform löslich erwies, wurde es mit diesem Lösungsmittel behandelt. Es gelang nicht ein krystallisiertes Produkt zu erhalten. Daher wurde das grün gefärbte, pulverige, amorphe, aus Chloroform erhaltene Salz analysiert.

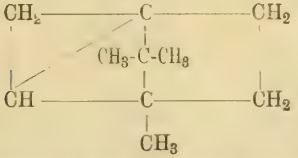
0,2138 Substanz lieferten 0,4762 CO_2 und 0,1254 H_2O.
0,6106 „ „ 0,1222 CuO.

Berechnet für $(C_{10}H_{13}O_2)_2Cu$:		Gefunden:
C	60,94	60,75
H	6,65	6,56
Cu	16,15	15,99.

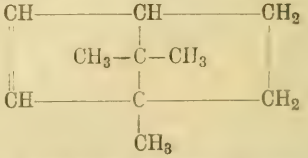
Versuche zur Feststellung der Konstitution der Säure $C_{10}H_{14}O_2$.

Die Säure erwies sich als ungesättigt. Sie nahm 2 Atome Brom auf.

Für die ungesättigte Natur des Körpers spricht ferner, daß ihn Kaliumpermanganat schon in der Kälte sehr energisch angreift. Ein irgendwie charakteristisches Reaktionsprodukt konnte jedoch nicht isoliert werden, weder als in wässeriger noch als in Acetonlösung gearbeitet wurde. Auch ein Oxydationsversuch mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung nach der von Villiger[1]) gegebenen Vorschrift verlief resultatlos, da das gewonnene Produkt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 146° bis 147°, also den des Ausgangsmaterials, zeigte. Leider mußten weitere Versuche, die Konstitution aufzuklären, wegen Materialmangels aufgegeben werden. Die Vermutung soll aber ausgesprochen sein, daß ein Zusammenhang der Säure $C_{10}H_{14}O_2$ mit dem Camphen zu bestehen scheint.



Semmler'sche Camphen-Formel.

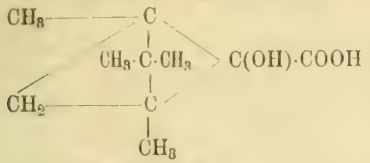


Bredt'sche Camphen-Formel.

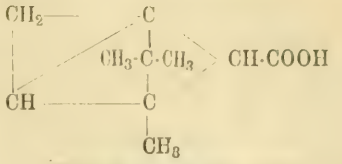
Bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid war eine Dihydrocuminsäure $C_{10}H_{14}O_2$ nicht entstanden. Es war daher daran zu denken, daß unsere Säure vielleicht identisch war mit der von I. Majewski und Wagner[2]) beschriebenen Dehydrocamphenylsäure $C_{10}H_{14}O_2$ vom Schmp. 147,5° bis 148°. Von dieser wird allerdings im Gegensatz zu unserer Säure Kaliumpermanganat, selbst bei längerem Stehen damit, nicht entfärbt, und die Verfasser ziehen daraus den Schluß, daß die

[1]) V. Villiger, Ber. 29, S. 1926.
[2]) I. Majewski und Wagner, Journ. d. Russ. chem. Ges. 29, S. 124—132.

Dehydratation der Camphenylsäure (Camphenilolsäure) nicht in der Richtung einer Aethylenbindung vor sich zu gehen scheint, sondern unter Bildung eines neuen Ringes, so daß die Dehydrocamphenylsäure zu den Tricyclenen gehören würde.

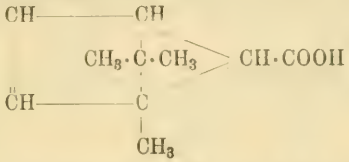


Camphenylsäure



Dehydrocamphensäure.

Nehmen wir für unsere Säure das folgende Bild an, abgeleitet von der Bredt'schen Camphenformel:



so würde sich das verschiedene Verhalten gegen Kaliumpermanganat erklären lassen.

Unter Berücksichtigung der Mengenverhältnisse der nach dem Verseifen des Oeles aufgefundenen Säuren wird man annehmen dürfen, daß als Estersäuren eigentlich nur Essigsäure und bedingt auch Valeriansäure und Capronsäure anzusehen sind, dagegen die Säure $C_{10}H_{14}O_2$ erst bei der Behandlung mit dem alkoholischen Kali sich aus anderen Bestandteilen des Oeles gebildet hat.

Zu dieser Auffassung gibt eine Beobachtung, die im Laufe der Bearbeitung gemacht wurde, eine gewisse Berechtigung.

In der Literatur findet sich nämlich die Angabe, im ätherischen Oele der Lorbeerblätter habe Wallach[1]) unter anderem auch Pinen nachgewiesen. Es war uns nun aber nicht möglich unter Befolgung unseres Arbeitsganges Pinen aufzufinden. Als wir jedoch aus ursprünglichem, noch mit keinem Reagens behandeltem Oele die betreffenden Anteile herausfraktionierten, zeigten sich kleine Differenzen gegenüber dem vorbereiteten Oele. Das Oel fing schon um etwa 10° niedriger, als das andere, an zu sieden (bei ca. 150°). Die Nitrosierung der bis 170° übergegangenen Anteile mit Amylnitrit und konzentrierter Salzsäure unter Kühlung hatte den Erfolg, daß sich nach kurzem Krystalle ausschieden, welche sich noch vermehrten als mit absolutem Alkohol verdünnt wurde. Dieses Produkt zeigte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmp. 103°, welcher dem Pinennitrosochlorid zukommt.

[1]) Wallach, Annal. 252 (1899), S. 95.

Somit konnte die Angabe Wallach's bestätigt werden, daß Pinen im ursprünglichen, d. h. noch nicht mit Alkalien vorbehandelten Oele enthalten war.

Verarbeitung des Oeles nach der Verseifung.

Das nach den vorangegangenen Operationen hinterbliebene Oel wurde nochmals mit Wasser gewaschen und, nachdem es auf das sorgfältigste mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet war, der fraktionierten Destillation unterworfen. Da nach zwanzigmaligem Durchdestillieren, wobei die Grenzen immer enger gezogen wurden, noch keine einheitlichen und gleichmäßig konstanten Siedepunkte erhalten werden konnten, wurde aufgehört und mit folgenden Fraktionen gearbeitet.

Vorlauf, aus geringen Mengen Aethylalkohol, von der Verseifung herrührend, bestehend.

	Siedepunkt:			
1.	ca. 158°	bis	167°	bei 760 mm Druck.
2.	von 167°	„	170°	
3.	„ 170°	„	180°	
4.	„ 180°	„	197°	
5.	„ 197°	„	203°	
6.	„ 203°	„	205°	
7.	„ 205°	„	212°	
8.	„ 212°	„	215°	
9.	„ 215°	„	220°	
10.	„ 220°	„	225°	
11.	„ 225°	„	230°	
12.		„	140°	bei 25 mm.
13.		„	155°	„ 18 „
14.	Rückstand.			

Der braune, zähflüssige, angenehm aromatisch riechende Rückstand wurde mit Aether verdünnt und tagelang in einer Kältemischung aufbewahrt. Da weder hierdurch noch beim Stehen mit Alkohol oder Petroläther krystallinische Abscheidungen erhalten werden konnten, wurde er mit Wasserdampf behandelt. Hierbei ging sehr langsam, so daß nach zehntägigem Destillieren etwa 20,0 g erhalten wurden, ein grün gefärbtes und eigentümlich weichlich riechendes Oel über, das ausgeäthert, getrocknet und bei gewöhnlichem Drucke fraktioniert wurde.

14a	von	273°	bis 285°
14b	„	285°	„ 294°.

Der nun nach der Wasserdampfdestillation zurückgebliebene, noch ca. 100,0 g betragende Rückstand ist dunkelbraun, harzartig, in der Kälte spröde und besitzt immer noch einen angenehmen, aromatischen, etwas an Benzoë erinnernden Geruch.

Die physikalischen Konstanten der einzelnen Fraktionen.

No.	Fraktion	Spezifisches Gewicht bei 17°	Drehungswinkel α_D	Rohrlänge mm
1	158° bis 167°	—	+ 3° 13′ 48″	20
2	167° „ 170°	—	inaktiv	
3	170° „ 180°	0,9225	inaktiv	
4	180° „ 197°	—	— 3° 15′; 3° 15′	200
5	197° „ 203°	0,8975	— 22° 20′ 48″; 22° 21′	100
6	203° „ 205°	0,9118	— 32° 12′; 32° 11′	100
7	205° „ 212°	0,9200	— 40° 15′; 40° 20′	100
8	212° „ 215°	0,9298	— 45° 36′; 45° 34′ 48″	100
9	215° „ 220°	0,9343	— 44° 54′ 12″; 44° 54′ 36″	100
10	220° „ 225°	0,9371	—	
11	225° „ 230°	0,9370	— 5° 45′; 5° 42′	20
12	bei 25 mm bis 140°	—	—	
13	„ 18 „ „ 155°	—	+ 0° 24′	20

Analysen der einzelnen Fraktionen.

No.	Fraktion	Angewandte Substanzmenge	Kohlensäure	Wasser	C %	H %
1	158° bis 167°	—	—	—	—	—
2	167° „ 170°	0,1747	0,5038	0,1781	78,65	11,40
3	170° „ 180°	0,1534	0,4387	0,1630	78,00	11,89
4	180° „ 197°	0,1210	0,3446	0,1251	77,67	11,57
5	197° „ 203°	0,1072	0,3022	0,1120	76,88	11,68
	197° „ 203°	0,1383	0,3902	0,1440	76,95	11,64
6	203° „ 205°	0,1216	0,3420	0,1265	76,71	11,64
7	205° „ 212°	0,1396	0,3982	0,1422	77,79	11,39
8	212° „ 215°	0,1068	0,3069	0,1088	78,37	11,39
9	215° „ 220°	0,1499	0,4300	0,1504	78,23	11,23
10	220° „ 225°	0,1810	0,5272	0,1790	79,44	11,06
11	225° „ 230°	0,1562	0,4563	0,1502	79,67	10,75
12	bei 25 mm bis 140°	—	—	—	—	—
13	„ 18 „ „ 155°	0,2720	0,8083	0,2549	81,05	10,48
	„ 18 „ „ 155°	0,2279	0,6799	0,2127	81,37	10,44
14a	273° bis 285°	0,1822	0,5438	0,1844	81,40	11,32
14b	285° „ 294° oder bei 18 mm über 155°	0,1608	0,5031	0,1636	85,33	11,38
	18 „ „ 155°	0,2026	0,6346	0,2065	85,43	11,40

Fraktion 170° bis 180°.

Diese Fraktion, welche gegen 50% des Oeles ausmacht, bestand, wie gemäß den Literaturangaben vermutet wurde, aus fast reinem Cineol (Eucalyptol) $C_{10}H_{18}O$.

Zum Nachweise wurde, nach der von Wallach und Gildemeister gegebenen Vorschrift[1]), in Petroläther gelöst und unter starker Abkühlung trockenes Bromwasserstoffgas eingeleitet. Es wurde das bei 57° schmelzende Cineolhydrobromid $C_{10}H_{18}OHBr$ erhalten.

0,1308 Substanz lieferten 0,1042 AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_{18}OHBr$:	Gefunden:
Br 34,01	33,90.

Cineolsäure $C_{10}H_{16}O_5$.

Bei der Oxydation von Cineol mit Kaliumpermanganat[2]) entsteht neben Oxalsäure, Essigsäure und Kohlensäure Cineolsäure $C_{10}H_{16}O_5$. Die vom Braunstein abfiltrierte, die Kalisalze enthaltende Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, der Rückstand mit Alkohol, in dem das cineolsaure Kalium löslich ist, ausgezogen, und die Cineolsäure mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Nach dreimaligem Umkrystallisieren wurden farblose Krystalle mit dem Schmelzpunkt 196,5° erhalten, welche sich identisch erwiesen mit Cineolsäure $C_{10}H_{16}O_5$.

0,2013 Substanz lieferten 0,4096 CO_2 und 0,1346 H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_5$:	Gefunden:
C 55,52	55,49
H 7,46	7,48.

Abscheidung von Cineol mit Arsensäure.

In Heusler, „Die Terpene", S. 113, befindet sich die Notiz: „Das Cineol verbindet sich mit konzentrierter Phosphorsäurelösung zu einer Verbindung $C_{10}H_{18}O \cdot H_3PO_4$, ein Umstand, der zur Darstellung reinen Cineols aus Eucalyptusöl benutzt werden kann (Scammel)"[3]). Es lag nun nahe, auch einmal Arsensäure auf Cineol einwirken zu lassen. Bei Anwendung einer hochkonzentrierten Lösung dieser Säure schied sich eine anfangs plastische, dann krystallinisch fest werdende Masse aus, die abgepreßt und mit lauwarmem Wasser behandelt, wieder in ihre Komponenten zerfiel.

---

[1]) Heusler, Die Terpene (1896), S. 114.
[2]) Wallach und Gildemeister, Annal. 246, S. 265.
[3]) Scammel, D. R.-P. No. 80118.

Diese Reaktion, die wir Ende Februar 1901 auffanden, ist, unabhängig von uns, von anderer Seite zum Gegenstande eines Patentes gemacht worden. Leider ist uns die Auslegung der Anmeldung seinerzeit entgangen, sodaß wir Prioritätsansprüche nicht mehr geltend machen konnten[1]).

Wir benutzten diese Methode, um die Fraktion 170° bis 180°, die etwas mehr als ein Kilogramm ausmachte, zu reinigen, und um in den Fraktionen 167—170°, 180—197°, 197—203°, 203—205° noch vorhandenes Cineol nachzuweisen und abzuscheiden. Wurde die Abscheidung mit konzentrierter Arsensäurelösung zweimal wiederholt, so erhielten wir vollkommen reines, optisch absolut inaktives Cineol, das in der Kälte erstarrte und bei — 1° wieder schmolz; der Siedepunkt wurde als konstant bei 176° und das spezifische Gewicht zu 0,930 bei 15° bestimmt.

0,1562 Substanz lieferten 0,4453 CO_2 und 0,1635 H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O$:	Gefunden:
C 77,85	77,75
H 11,77	11,71.

Die verhältnismäßig hohe Verseifungszahl verglichen mit der Säurezahl legte die Vermutung nahe, daß im ursprünglichen Oele nicht unerhebliche Mengen veresterter Alkohole vorhanden sein müssen. Wir versuchten daher, solche in den Fraktionen von 212° bis 230° zu entdecken.

Fraktionen 212° bis 230°.

Die Fraktionen sind etwas dickflüssiger, als die vorher beschriebenen, und besitzen einen angenehmen Geruch.

Da durch Destillation weder im Vakuum noch bei gewöhnlichem Drucke ein konstanter Siedepunkt und mithin eine Trennung von den Begleitkörpern erreicht werden konnte, wurden zur Aufklärung nachstehende Versuche angestellt.

Veresterung mit Essigsäureanhydrid.

20,0 g der Fraktion wurden mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid und etwa 20,0 essigsaurem Natron kurze Zeit am Rückflußkühler gekocht, hierauf in Wasser gegossen, von der wässerigen Flüssigkeit im Scheidetrichter getrennt, mit ganz verdünnter Natriumkarbonatlösung entsäuert, mit etwas Wasser gewaschen und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Beim Destillieren des so erhaltenen, angenehm erfrischend riechenden Oeles

[1]) Amer. Pat. No. 705545 vom 22. Juli 1902. W. Smith, London, übertragen auf E. Merck, Darmstadt. Darstellung von Eucalyptol, D. R.-P. No. 132606 von E. Merck, Darmstadt.

unter vermindertem Drucke ließ sich ein einheitlicher Siedepunkt nicht feststellen. Das spezifische Gewicht beträgt 0,9232 bei 16°, der polarisierte Lichtstrahl wird um $\alpha_D = -39°37'48''$ abgelenkt (100 mm-Rohr).

0,2220 Substanz lieferten 0,6298 CO_2 und 0,2059 H_2O.

Ausgangsmaterial: 78,37 C; 11,39 H.

Berechnet für $C_{12}H_{20}O_2$:	Gefunden:
C 73,41	77,37
H 10,27	10,38.

Aus den gefundenen Analysenzahlen geht hervor, daß eine Einwirkung des Essigsäureanhydrids stattgefunden hat.

Um die Menge des gebildeten Acetats festzustellen, wurde eine Esterbestimmung nach der in den Berichten von Schimmel & Co. für Geraniolacetat beschriebenen Methode ausgeführt. Zu dem Zwecke wurden 2,2782 g des esterhaltigen Oeles in einem 100 ccm haltendem Kölbchen mit 10 ccm einer alkoholischen Kalilauge, die in 1 ccm 0,05091 g festes Kalihydrat enthielt, ½ Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit etwas Wasser verdünnt, einige Tropfen einer alkoholischen Phenolphthaleïnlösung zugegeben und mit einer $^n/_2$ Schwefelsäure das überschüssige Kali zurücktitriert. Es waren 0,3788 g festes Kalihydrat zur Verseifung verbraucht worden, das würde, auf $C_{10}H_{17}O \cdot OC \cdot CH_3$ berechnet, einem Gehalte von 58,21% Acetat entsprechen.

Versuche, Wasser abzuspalten.

1. 20,0 g der Fraktion 212° bis 215° wurden eine Stunde lang am Rückflußkühler mit 100,0 g 50%iger Schwefelsäure gekocht, dann mit Wasserdämpfen übergetrieben und isoliert. Der Hauptanteil des getrockneten Produktes ging als dünnflüssiges Liquidum bei 83° bis 85° unter 27 mm Druck über. Siedepunkt bei gewöhnlichem Drucke 176° bis 182°. Spez. Gew. 0,8512 bei 17°; optische Drehung $\alpha_D = -3°31'48''$ (100 mm-Rohr).

0,1358 Substanz lieferten 0,4342 CO_2 und 0,1418 H_2O, entsprechend 87,20% C, 11,68% H.

2. Der obige Versuch wurde nun mit 23,0 g der Fraktion 220° bis 225° wiederholt, jedoch mit der Abänderung, daß jetzt vier Stunden statt einer Stunde mit der Schwefelsäure gekocht wurde. Das isolierte Reaktionsprodukt war dem obigen in seinem Aeußeren und betreffs des Siedepunktes vollkommen gleich, zeigte aber nur $\alpha_D = -0°24'$ Drehung (100 mm-Rohr).

0,1686 Substanz lieferten 0,5420 CO_2 und 0,1760 H_2O, entsprechend 87,68% C, 11,68% H.

Beim Berechnen einer Molekularformel aus den Analysenwerten von Versuch 1 und 2 findet man, daß hier ein etwas verunreinigter Kohlenwasserstoff der Formel $C_{10}H_{16}$ vorliegt.

Berechnet für $C_{10}H_{16}$:	Gefunden:
C 88,16	1. 87,20; 2. 87,68
H 11,84	1. 11,68; 2. 11,68.

Zur weiteren Charakterisierung dieses Kohlenwasserstoffs wurde er mit Petroläther verdünnt, eine konzentrierte Natriumnitritlösung und die entsprechende Menge verdünnter Schwefelsäure in kleinen Portionen unter Umschütteln hinzugefügt. Nach Verlauf von ca. zwei Stunden hatten sich farblose Krystalle vom Schmp. 153,5° abgeschieden. Diese wurden gesammelt und mehrere Male aus Alkohol umkrystallisiert. Hierdurch ließ sich der Schmelzpunkt bis auf 155° hinaufrücken.

0,1352 Substanz lieferten 0,2810 CO_2 und 0,0929 H_2O.
0,1142 „ „ bei 18° und 758 mm Barometerdruck 13,2 ccm Stickstoff.

Berechnet für Terpinennitrosit $C_{10}H_{16}N_2O_3$:	Gefunden:
C 56,55	56,68
H 7,60	7,69
N 13,23	13,32.

Durch die Behandlung mit 50%iger Schwefelsäure wurde also Terpinen $C_{10}H_{16}$ gebildet.

Einwirkung verdünnter Schwefelsäure.

Alle Fraktionen von 212° bis 230° geben beim Behandeln mit verdünnter, auch schon mit 5%iger Schwefelsäure, Terpinhydrat. Das Terpinhydrat schmolz bei 116° bis 117°.

0,1222 Substanz lieferten 0,2816 CO_2 und 0,1284 H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}(OH)_2 + H_2O$:	Gefunden:
C 63,10	62,85
H 11,66	11,75.

Versuche zur Bildung eines Diphenylurethans.

H. Erdmann und Huth[1]) haben gefunden, daß man in dem Diphenylkarbaminsäurechlorid: $(C_6H_5)_2 \cdot N \cdot CO \cdot Cl$, bei Gegenwart indifferenter organischer Basen ein Mittel besitzt, um gewisse Alkohole als gut krystallisierende Urethane zu charakterisieren. Es wurde daher ein Gemisch von 10,0 g der Fraktion 225° bis 230° mit 15,0 g Diphenylkarbaminsäurechlorid und 13,5 g Pyridin in einem Kölbchen mit Steigerohr ca. drei Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt und so ein Körper erhalten, welcher nach viermaligem Umkrystallisieren den Schmp. 83° zeigte, und dessen Analyse auf das Diphenylurethan eines Alkohols der Formel $C_{10}H_{17} \cdot OH$ stimmte. Die Ausbeute war wenig gut.

[1]) H. Erdmann und Huth, Journ. f. prakt. Chem. (1897) 56, S. 6 ff

0,2508 Substanz lieferten 0,7252 CO_2 und 0,1762 H_2O.
0,2682 „ „ bei 17° und 764 mm Barometerdruck 9,5 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{23}H_{27}NO_2$:		Gefunden:
C	79,03	78,86
H	7,79	7,86
N	4,02	4,13.

Oxydation mit Chromsäure.

Zur weiteren Aufklärung, welcher oder welche Alkohole der Formel $C_{10}H_{17} \cdot OH$ hier vorliegen, wurden, nach der von Semmler[1]) für die Oxydation von Geraniol gegebenen Vorschrift, zu einer Lösung von 10,0 g Kaliumdichromat in 12,5 g konzentrierter Schwefelsäure und 100,0 g Wasser 15,0 g der Fraktion 212° bis 215° gegeben, das Ganze anfangs kalt gehalten und sodann der allmählich eintretenden Selbsterwärmung überlassen. Nach einer guten halben Stunde, während deren fortdauernd kräftig geschüttelt wurde, war die Reaktion beendet. Darauf wurde schwach alkalisch gemacht, mit Wasserdämpfen abgetrieben und das abgehobene Oel mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung geschüttelt. Krystalle hatten sich nach 24stündigem Stehen nicht abgeschieden, trotzdem aber wurde die vom Oele getrennte Bisulfitlösung mit Natronlauge zerlegt und einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Dabei ging ein deutlich nach Geranial (Citral) riechendes Oel über. Der Schmelzpunkt des davon dargestellten Semikarbazons lag bei 133° bis 135°. Barbier und Bouveault[2]) geben für das Semikarbazon des Geranials $C_{10}H_{16} = N \cdot NH \cdot CONH_2$ als Schmp. 135° an.

Der gleichen Behandlungsweise, wie oben beschrieben, wurde die dreifache Menge von der Fraktion 225° bis 230° ausgesetzt. Hier war die Ausbeute zwar immer noch schlecht, aber doch hinreichend, um eine Kondensation mit Brenztraubensäure und β-Naphthylamin nach Döbner[3]) vornehmen zu können.

Das ca. 4,0 g betragende, aldehydhaltige Oel wurde mit 1,2 g Brenztraubensäure und 2,0 g β-Naphthylamin in absolutalkoholischer Lösung drei Stunden lang im Wasserbade gekocht. Nach dem Erkalten schieden sich gelbe Krystalle aus, diese wurden abgesaugt, mit etwas Aether gewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Es wurden zwei verschiedene Körper erhalten. Der eine stellte farblose Nadeln vom Schmp. 310° dar und erwies sich als α-Methyl-β-naphthocinchoninsäure, wahrscheinlich herrührend von einer partiellen

[1]) Semmler, Ber. 23 (1890), S. 2965.
[2]) Barbier und Bouveault, Compt. rend. 121, S. 1159. Ber. 29, Ref., S. 88.
[3]) Döbner, Ber. 27 (1894), S. 352, 2020.

Spaltung der Brenztraubensäure in Acetaldehyd und Kohlendioxyd, $CH_3CO \cdot COOH = CH_3 \cdot CHO + CO_2$, welche bei unzureichenden Mengen an Aldehyd leicht eintreten kann. Der andere bildete zitronengelbe Blättchen mit dem Schmp. 197°. Dieser Schmelzpunkt, die Analysen und die Eigenschaft, beim Trocknen ein halbes Molekül Krystallwasser zu verlieren, geben den Körper als α-Geranial (Citral)-β-naphthocinchoninsäure zu erkennen.

a) 0,1802 Substanz gaben 0,5256 CO_2 und 0,1102 H_2O.

b) 0,2018 Substanz lieferten bei 17° und 764 mm Barometerdruck 7,25 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{21}H_{23}NO_2$ (sine $\frac{1}{2}H_2O$):		Gefunden:
C	79,95	79,55
H	6,71	6,84
N	4,07	4,19.

Versuch, aus der Fraktion 225° bis 230° eine Chlorcalciumverbindung zu erhalten.

20,0 g der Fraktion wurden mit völlig trockenem, ausgeglühtem, fein gepulvertem Chlorcalcium verrieben und in einer Kältemischung 36 Stunden, vor Feuchtigkeit geschützt, stehen gelassen, darauf mit trockenem Benzol verrieben und damit ausgewaschen. Beim nun folgenden Behandeln des Chlorcalciums mit Wasser trat ein intensiver Geruch nach Geraniol auf. Die mit Aether herausgelöste Menge desselben betrug jedoch nur wenige Zentigramme, infolgedessen konnten weitere Derivate nicht dargestellt werden.

Bei einem Vorversuche, die Fraktion 225° bis 230° mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung und in der Kälte zu oxydieren, war wiederum Geranial (Citral) deutlich wahrnehmbar, die nebenbei entstandenen Säuren zeigten einen unangenehmen, stechenden, an Valeriansäure und Buttersäure erinnernden Geruch.

Die vorstehenden Versuche haben also das Vorhandensein von Geraniol

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} = CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} = CH-CH_2 \cdot OH$$

in den Fraktionen von 212° bis 230° ergeben; ob daneben auch Terpineol und Linalool sich vorfinden, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden, da es bei dem zur Verfügung stehenden Material nicht gelang, die Ursache der starken Linksdrehung dieser Fraktionen, die bis zu −45° 36′ ansteigt und dann wieder fällt, zu finden. Da jedoch die Analysen dieser Fraktionen durchweg einen zu hohen Kohlenstoffgehalt ergaben, ist wohl mit einiger Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß hier noch ein Kohlenwasserstoff vorliegt, dessen Siedepunkt zwischen

200° und 225° liegt, sodaß er durch Destillation nicht getrennt werden konnte, und der eine starke Linksdrehung besitzt. Durch diese Annahme würden sich dann die schlechten Ausbeuten bei den einzelnen Versuchen erklären lassen.

Um diese Verhältnisse einigermaßen mit Aussicht auf Erfolg untersuchen zu können, dürften wohl etwa 5—6 kg Lorbeeröl erforderlich sein.

Die hochsiedenden Anteile des Lorbeeröles.

Die Trennung der höher als 230° siedenden Anteile gelang nur sehr unvollkommen, da, selbst bei Anwendung von vermindertem Drucke (18 mm), Wasserabspaltung, mithin also Zersetzung, eintrat. Mit steigender Temperatur ging die gelbe Farbe in Grüngelb und schließlich in ein dunkles Blaugrün über, das sich beim längeren Aufbewahren in ein schmutziges Graugrün verwandelte.

Aus den Analysen läßt sich mit zunehmendem Siedepunkt ein Abnehmen des Sauerstoffs erkennen. Der bei 273—285° siedende Anteil zeigt die ungefähre Zusammensetzung der Sesquiterpenalkohole.

Berechnet für $C_{15}H_{23}O$:	Gefunden:
C 81,01	81,40
H 11,79	11,32.

Versuche jedoch, einen der bekannten Sesquiterpenalkohole darin zu erkennen, scheiterten; denn ein irgendwie charakteristisches Derivat konnte aus ihm bisher nicht erhalten werden. Weiterhin wurde versucht, durch Abspaltung von Wasser eventuell zu bekannten Körpern zu gelangen, das Resultat war jedoch nur eine Abnahme von Sauerstoff, aber keine vollkommene Abspaltung desselben.

Versuche zur Abspaltung von Wasser.

1. Etwa 40,0 g der bei 140° bis 155° unter 18 mm Druck siedenden Fraktion wurden mit einer berechneten Menge an Phosphorpentoxyd in der Kälte zusammengebracht. Das Reaktionsprodukt wurde durch Destillation im Vakuum gereinigt und in zwei Teilen aufgefangen.

I. Bei 19 mm bis 137° siedend, zeigt einen Drehungswinkel $\alpha_D + 0°30'$ (20 mm-Rohr).

0,2065 Substanz lieferten 0,6284 CO_2 und 0,1947 H_2O, entsprechend 83,00 % C; 10,55 % H.

II. Bei 19 mm bis 150° siedend, zeigt den Drehungswinkel $\alpha_D + 0°30'$ (20 mm-Rohr).

0,2055 Substanz lieferten 0,6280 CO_2 und 0,1951 H_2O, entsprechend 83,35 % C; 10,62 % H.

2. 50,0 g Oel wurden mit 150,0 g 50%iger Schwefelsäure fünf Stunden am Rückflußkühler erhitzt, wobei Geruch nach schwefliger

Säure auftrat. Durch Fraktionieren des mit Wasserdämpfen übergetriebenen Reaktionsproduktes wurden drei optisch inaktive Fraktionen erhalten.

Bei 20 mm Druck I. bis 133°
II. „ 136°
III. „ 145°.

I. 0,2945 Substanz lieferten 0,9116 CO_2 und 0,2862 H_2O, entsprechend 84,42% C; 10,87% H.

II. 0,2117 Substanz lieferten 0,6620 CO_2 und 0,2146 H_2O, entsprechend 85,28% C; 11,34% H.

Wurde über metallischem Natrium destilliert, so resultierten Produkte, die bei 247° und 253° siedeten.

(Sdp. 247°.) 0,2447 Substanz lieferten 0,7582 CO_2 und 0,2376 H_2O, entsprechend 84,50% C; 10,86% H.

(Sdp. 253°.) 0,2278 Substanz lieferten 0,7114 CO_2 und 0,2248 H_2O, entsprechend 85,17% C; 11,04% H.

Beim Behandeln mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung blieb ein grünes, bei 255° siedendes Oel zurück, welches folgende Zahlen lieferte:

0,2127 Substanz lieferten 0,6692 CO_2 und 0,2159 H_2O, entsprechend 85,81% C; 11,35% H.

Berechnet für $C_{15}H_{24}$:		Berechnet für $C_{15}H_{23}O$:
C	88,16	81,01
H	11,84	11,79.

Trotz verschiedentlich variierter Versuchsbedingungen und öfterer Wiederholung gelang es nicht, ein festes Nitrosit, Nitrosat oder Nitrosochlorid zu erhalten.

Wurde trockenes Salzsäuregas in die mit der drei- bis vierfachen Menge Aether verdünnte Fraktion unter starker Abkühlung und Ausschluß jeglicher Feuchtigkeit eingeleitet, so wurde eine ganz erhebliche Menge davon absorbiert, die Färbung ging dabei in Violett und zuletzt in Braunrot über. Krystalle schieden sich nicht ab.

Beim Versuch, den Aether im Vakuum zu entfernen und das Oel zu destillieren, trat schon unter 100° Zersetzung unter Abspaltung von Chlorwasserstoff ein.

Da eine weitere Untersuchung der hochsiedenden Anteile des Lorbeeröles zu große Anforderungen an Zeit und Materialmenge gestellt hätte, ohne einen sicheren Erfolg zu versprechen, wurde davon Abstand genommen.

Sowohl das unveränderte Lorbeeröl, wie auch seine höher und höchst siedenden Anteile geben mit Bromdämpfen eine Blaufärbung.

Die Reaktion läßt sich am besten derart ausführen, daß man einige Tropfen des Oeles oder der Fraktionen in ca. 1—2 ccm Eisessig löst und wenig Bromdampf darauf bläst. Anfänglich bemerkt man keine Einwirkung, aber nach Verlauf von ungefähr einer Minute

bilden sich blaue Streifen, die an Intensität immer mehr zunehmen und beim Umschwenken ihre Farbe der ganzen Flüssigkeit mitteilen. Die Färbung hält sich ziemlich lange.

Eine ähnliche, jedoch nicht so schöne Färbung erhält man mit ganz wenig Salpetersäure, wenn man ebenfalls in Eisessiglösung arbeitet.

Zusammenfassung der Resultate.

Die Untersuchung des ätherischen Lorbeerblätteröles hatte folgende Ergebnisse:

1. Die in der Einleitung aufgeführte Vermutung Wallachs, in den über 180° siedenden Anteilen könne sich Methylchavicol, $C_{10}H_{12}O$, vorfinden, konnte nicht bestätigt werden.

2. Die saure Reaktion des Oeles ist bedingt durch die Anwesenheit von freien Säuren und zwar sind vorhanden:

Essigsäure	$C_2H_4O_2$
Isobuttersäure	$C_4H_8O_2$
Valeriansäure (Isovaleriansäure?) .	$C_5H_{10}O_2$.

3. Die Menge des freien Phenols beträgt 1,7 %, es wurde als Eugenol identifiziert.

4. Nach dem Verseifen des Oeles konnten abermals ca. 0,4 % Eugenol isoliert und durch die Benzoylverbindung charakterisiert werden. Es ist also neben freiem auch verestertes Eugenol zugegen.

5. Da die gefundene Esterzahl ungefähr 17 mal so groß ist, wie die ebenfalls bestimmte Säurezahl, konnte eine dementsprechende Menge an Estersäuren in Freiheit gesetzt werden. Die Hauptmenge bestand aus Essigsäure, daneben scheinen aber auch Valeriansäure und Capronsäure an der Esterbildung teilgenommen zu haben, und zwar, wie aus den Analysen hervorgeht, in einem ungefähren Mischungsverhältnis von 40 % Valeriansäure und 60 % Capronsäure.

6. Außer den genannten Säuren konnte noch eine feste, von der Formel $C_{10}H_{14}O_2$, in einer Ausbeute von 0,07 % = 1,66 g erhalten werden. Sie krystallisiert in etwas zusammenbackenden, stark glänzenden Schüppchen vom Schmp. 146° bis 147°, wird von Kaliumpermanganat stark angegriffen und addiert 2 Atome Brom. Mit den bekannten Säuren dieser Zusammensetzung konnte sie, soweit es die geringe Menge erlaubte, nicht identifiziert werden. Vermutlich ist die Säure das Produkt sekundärer Vorgänge.

7. Pinen, das von Wallach in den niedrigsten Fraktionen aufgefunden worden war, konnte ebenfalls nachgewiesen werden, jedoch ist zu erwähnen, daß zum Nachweise desselben unverändertes, d. h. noch nicht mit Alkalien vorbehandeltes, Oel verwendet wird.

8. Cineol (Eucalyptol), welches als Bestandteil schon bekannt war, wurde zu etwa 50% gefunden. Als Analogon zur Phosphorsäure ließ sich konzentrierte Arsensäure als Abscheidungs- und Reinigungsmittel verwenden.

9. In den Fraktionen 212° bis 230° befand sich Geraniol $C_{10}H_{17} \cdot OH$, welches durch das bei 83° schmelzende Diphenylurethan und, nach seiner Oxydation zu Geranial (Citral), durch die α-Geranial (Citral)-β-naphthocinchoninsäure mit dem Schmp. 197° als solches charakterisiert wurde. Ferner ließ sich aus diesen Fraktionen durch Wasserabspaltung Terpinen $C_{10}H_{16}$, und mit verdünnter Schwefelsäure Terpinhydrat erhalten.

10. Die hochsiedenden Anteile sind sauerstoffhaltig, und es ist im höchsten Grade wahrscheinlich, daß hier neben Sesquiterpen auch Sesquiterpenalkohol vorkommt.

11. Das ursprüngliche Oel sowohl, wie auch besonders die hochsiedenden Fraktionen zeigen in Eisessiglösung, bei Einwirkung von Bromdampf oder sehr wenig Salpetersäure, eine intensive Blaufärbung.

Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.

Ueber die Reduktion des Cineols.

Von H. Thoms und B. Molle.

(Eingegangen den 22. I. 1904.)

Das Cineol ist bisher hauptsächlich nach der Richtung seiner Oxydationsprodukte hin untersucht worden. Es schien uns lohnend zu sein, einen Beitrag zur Kenntnis der Reduktionsprodukte zu liefern. Zu diesem Zwecke wurden zunächst Versuche mit Natrium und Alkohol, mit Natriumamalgam, mit Aluminiumamalgam und mit Eisessig und Zinkstaub angestellt. Sie schlugen so gut wie fehl, denn neben harzigen Produkten wurde stets das unveränderte Ausgangsmaterial wiedergewonnen. Anders gestalteten sich die Verhältnisse, als Jodwasserstoff bei 200° auf Cineol einwirkte.

Es wurden 5,0 g Cineol, 20,0 g Jodwasserstoffsäure (spezifisches Gewicht 1,96) und ca. 3,0 g amorpher Phosphor in ein Glasrohr eingeschmolzen. Dieses Gemisch sollte 24 Stunden auf 200° erwärmt werden, jedoch schon nach ungefähr zwölfstündigem Erhitzen erfolgte unter gewaltiger Detonation eine Explosion, und es verbreitete sich ein

petroleumähnlicher Geruch. Hiernach schien die gewählte Temperatur zu hoch zu sein. Wir variierten daher die Temperatur und auch die Dauer des Erhitzens bei gleicher Beschickung, und zwar

6	Stunden	bei	150°
4	„	„	150°
6	„	„	100°
4	„	„	100°
24	„	„	100°
2	„	„	200°
1	„	„	200°.

Es ergab sich, beim Erhitzen auf 100° trat überhaupt keine Reaktion ein, wurde bis 150° erwärmt und 4 Stunden nicht weit überschritten, so war auch hier eine Einwirkung nicht zu erkennen, stieg die Dauer des Erwärmens jedoch auf ca. 6 Stunden, so erfolgte Explosion. Bei zweistündigem sowohl, wie bei nur einstündigem Erwärmen auf 200° hielten nur etwa 20% der Röhren stand, und diese zeigten beim Oeffnen, daß ein ganz enormer Druck in ihnen herrschte. Als dann das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen wurde, entwickelte sich ein intensiver Phosphorwasserstoffgeruch. Das isolierte Produkt zeigte starke Fluoreszenz.

Da wir die Explosionen zunächst der Bildung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff zuschrieben, erhitzten wir am Rückflußkühler 24 Stunden im Oelbade auf 200°. Das isolierte Produkt war unverändertes Cineol, demnach scheint also zum Gelingen der Reduktion ein gewisser Druck notwendig zu sein.

Wir wählten nun als jodbindendes Mittel einen geringen Ueberschuß an metallischem Quecksilber und fanden nach vielen Versuchen, daß ein einstündiges Erhitzen auf eine Temperatur von ca. 220° bis 225°, dem ein allmähliches Anwärmen voranging und ein ebenso allmähliches Abwärmen folgte, die günstigsten Reaktionsbedingungen waren. Das auf diese Weise erhaltene Reaktionsprodukt, welches mit schön ausgebildeten Quecksilberjodidkrystallen durchsetzt war, hatte die Dünnflüssigkeit des Ausgangsmaterials verloren, war gelb gefärbt und zeigte deutlich bläuliche Fluoreszenz. Der Geruch erinnerte an Petroleum. Bei obiger Arbeitsweise wurden immerhin noch über 20% der Röhren zertrümmert. Der Druck beim Oeffnen der kalten Gläser war noch ein sehr erheblicher.

Das bei der Reduktion von Cineol gebildete Gas.

Um das gasförmige Reaktionsprodukt zu gewinnen, wurden acht Röhren, die mit besonders engen Kapillaren versehen worden waren und nach dem Erkalten noch 24 Stunden gelegen hatten, unter Be-

obachtung aller Vorsichtsmaßregeln, in einer großen pneumatischen Wanne unter Wasser geöffnet, und das ausströmende Gas in einem völlig mit Wasser angefüllten, mit Hahnrohr versehenen Zylinder aufgefangen. Diese acht Röhren lieferten etwas über 5000 ccm Gas; daraus erklärt sich zur Genüge der starke Druck und die enorme Wirkung bei den Explosionen.

Das Gas ist farblos, brennt mit nichtleuchtender, bläulicher Flamme, die auch beim Hineinhalten einer kalten Porzellanschale nicht rußt, und gibt, mit Luft oder Sauerstoff gemischt, explosive Gemenge. Beim Durchleiten durch Kalk- oder Barytwasser läßt es einen Gehalt an CO_2 und beim Ueberleiten über glühendes Kupferoxyd Halogen erkennen.

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß das Gas aus Wasserstoff und kleinen Mengen Kohlendioxyd, verunreinigt mit etwas Jodwasserstoff, besteht, niedere gasförmige Kohlenwasserstoffe jedoch fehlen.

Verarbeitung des flüssigen Röhreninhaltes.

Lange Zeit wollte es uns nicht gelingen, das Reaktionsprodukt von Quecksilber und Halogen zu befreien, bis schließlich folgende Methode zum gewünschten Ziele führte.

Der Inhalt von je fünfzig Röhren — im ganzen gelangten 125, die unversehrt geblieben waren, zur Verarbeitung — wurde in einem Gefäße vereinigt, die Röhren gut auslaufen lassen und mit etwas Wasser ausgespült. Hierauf wurde die ölige und die wässerige Flüssigkeit möglichst von den festen Anteilen und dem unveränderten Quecksilber durch Dekantieren getrennt und in einen Scheidetrichter gebracht. Zum Rückstande wurde nochmals etwas Wasser gegeben, umgerührt und abermals dekantiert. Nachdem im Scheidetrichter sich die Flüssigkeiten getrennt hatten, wurde die saure wässerige Schicht abgelassen, das zurückgebliebene Oel zweimal mit Wasser gewaschen und zur Destillation mit Wasserdampf durch etwas Watte in einen Kolben filtriert.

Bei der nun folgenden Wasserdampfdestillation ging sehr leicht und schnell ein farbloses, dünnflüssiges Oel mit eigenartigem, kratzendem, an Petroleum erinnerndem Geruche, über; gleichzeitig schieden sich im Kühler und in dem wässerigen Destillate rote Krystalle von Quecksilberjodid aus. Im Destillationskolben verblieb eine, in der Kälte zähe, gelbe, ebenfalls mit Quecksilberjodidkrystallen durchsetzte, salbenartige Masse zurück, die ziemlich stark fluoreszierte.

Die vorher getrennten Anteile wurden versuchsweise ebenfalls einer Wasserdampfdestillation unterworfen, da jedoch kein Oel oder nur sehr geringe Mengen von Oel übergingen, wurden sie im weiteren Verlaufe der Untersuchung nicht mehr berücksichtigt.

Das mit Wasserdämpfen flüchtige Reduktionsprodukt des Cineols.

Da die mit Wasserdämpfen übergegangenen Anteile des bei der Reduktion entstandenen Oeles sich als in Wasser unlöslich erwiesen, wurde das Destillat in einen Scheidetrichter gebracht und vom Wasser getrennt. Nach zweimaligem Filtrieren durch ein getrocknetes Filter war das Oel wasserfrei. Bei einer sorgfältigen Prüfung stellte sich heraus, daß das Oel noch Quecksilberjodid gelöst enthielt. Zur Abscheidung desselben wurde in dem Oel eine reduzierte Kupferspirale einige Zeit belassen, wodurch sowohl das Jod wie auch das Quecksilber abgeschieden wurden.

Das so von Quecksilber und Halogen befreite Oel wurde bei gewöhnlichem Drucke (753,4 mm) fraktioniert und dabei in drei Fraktionen zerlegt.

I. 156° bis 162°
II. 162° bis 168° (165° bis 167° die Hauptmenge)
III. 168° bis 175°
Rückstand.

Fraktion II stellte die Hauptmenge dar, 125,0 g aus 200,0 g Rohöl. Sie wurde zu den weiteren Versuchen verwendet.

Physikalische Konstanten der Fraktion 162° bis 168°.

Das spezifische Gewicht beträgt 0,8240 bei 18° und 0,8227 bei 20,5°.

Der Körper ist optisch inaktiv.

Bei der Bestimmung des Brechungsindex wurde eine Ablenkung von 44° 47′ abgelesen, entsprechend n_D 1,45993.

Berechnet man hieraus unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes und dem später noch anzugebenden Molekulargewicht die Molekularrefraktion nach der Formel

$$\mathfrak{M} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} \cdot P, \text{ so erhält man: } \mathfrak{M}_{nD} = 45{,}98.$$

Legt man die Formel $M = \frac{n-1}{d} \cdot P$ zu Grunde, so erhält man: $M_{nD} = 77{,}23$.

Die mit dem Körper ausgeführten Analysen gaben auf die Formel $C_{10}H_{18}$ stimmende Werte.

a) 0,2012 Substanz lieferten 0,6397 CO_2 und 0,2312 H_2O.
b) 0,1831 „ „ 0,5832 „ „ 0,2115 „
c) 0,1670 „ „ 0,5313 „ „ 0,1929 „
d) 0,2018 „ „ 0,6428 „ „ 0,2336 „

Berechnet für $C_{10}H_{18}$:	Gefunden:
C 86,87	a) 86,71, b) 86,87, c) 86,77, d) 86,87
H 13,13	a) 12,85, b) 12,92, c) 12,92, d) 12,95.

Molekulargewichtsbestimmung.

Sie wurde nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung im Beckmann'schen Apparate mit Eisessig vorgenommen und bestätigte obige Formel.

0,1844 g Substanz, in 26,8656 g Eisessig gelöst, gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,2005°. M = 132,6.

0,2008 g Substanz, in 28,1008 g Eisessig gelöst, gaben eine Erniedrigung von 0,203°. M = 136,3.

0,2384 g Substanz, in 27,9250 g Eisessig gelöst, gaben eine Erniedrigung von 0,241°. M = 136,9.

Das Molekulargewicht beträgt für die Formel:

$C_{10}H_{18} = 138{,}137$
$C_{10}H_{16} = 136{,}122$
$C_{10}H_{20} = 140{,}152.$

Es ergibt sich bei Berücksichtigung der gefundenen Analysenzahlen und der Molekularrefraktion, die eine doppelte Bindung anzeigt, mit Sicherheit, daß hier nur die eine Formel $C_{10}H_{18}$ in Betracht kommen kann.

Berechnet man die Molekularrefraktion für $C_{10}H_{18}$, so findet man

ohne Doppelbindung	43,928	73,56
mit zwei Doppelbindungen . . .	47,348	78,84
mit einer Doppelbindung	45,638	76,20
Gefunden wurde	45,98	77,23.

Es kann also in der Formel $C_{10}H_{18}$ nur eine doppelte Bindung vorkommen.

Der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$.

Es sind in der Literatur verschiedentlich Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{10}H_{18}$ erwähnt, jedoch von denen, die hier in Erwägung gezogen werden können, mit genaueren Angaben versehen, nur wenige, so das Carvomenthen, das Menthen und das Linaloolen (Cyclolinaloolen). Das Dihydrocamphen, welches als die Stammsubstanz von Pinen, Camphen und Kampher angesprochen wird, kann für den Vergleich kaum in Betracht kommen, da es fest ist. Unser Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ zeigt gegenüber den bekannten Kohlenwasserstoffen dieser Zusammensetzung mehr oder weniger große Differenzen, betreffs des Siedepunktes, des spezifischen Gewichtes und auch in seinem sonstigen Verhalten, besonders Brom gegenüber.

Vergleicht man die in der Tabelle zusammengestellten Daten miteinander, so muß man zu dem Schlusse kommen, besonders des spezifischen Gewichtes und des Verhaltens gegen Brom wegen, daß hier ein anderer, neuer Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ vorliegt. Wir bezeichnen ihn als „Cineolen".

Zur Stütze dieser Ansicht wurden nachfolgend beschriebene Versuche angestellt.

Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$.

	Gefundener Kohlenwasserstoff	Dihydrocamphen	Carvomenthen	Menthen	Aus Menthonylamin	Linaloolen	Cyclolinaloolen
Schmelzpunkt		155,3°					
Siedepunkt	165° bis 167°	159,5°	175° bis 176° korrig.	167° bis 168°	153° bis 156°	165° bis 168°	165° bis 167°
Spezifisches Gewicht	0,8240 (18°) 0,8229 (20°) 0,8227 (20,5°)			0,814 (20°) Sicker und Kremers 0,8064 (20°) Brühl	0,7545 (15°)	0,7882 (20°)	0,8112 (17°)
Drehung α_D	inaktiv			$[\alpha]_D + 32{,}77°$			
Brechungsindex n_D	1,45993			1,44813	1,4345	1,455	1,4602
Molekularrefraktion	45,98			45,62			
Verhalten gegen Brom	spaltet Bromwasserstoff ab	gesättigt	addiert 2 Atome	addiert 2 Atome			
Verhalten gegen Bromwasserstoff	Ein Anlagerungsprodukt konnte nicht isoliert werden	gesättigt	addiert 1 Molekül	addiert 1 Molekül			

Verhalten gegen Brom.

1.0 g Kohlenwasserstoff wurde in ca. 10 ccm Chloroform gelöst und in Eis gekühlt, andererseits wurden 2.45 g Brom zu 73.2 g Chloroform gegeben, so daß ihr Volumen 50 ccm ausmachte, hiervon ließen wir Tropfen für Tropfen zu der kalten Lösung des Kohlenwasserstoffs fließen. Schon nach Zusatz der ersten Tropfen färbte sich die Mischung anfangs rosa, dann dunkler rot, bordeauxrot, bis zuletzt violett und gleichzeitig traten saure Nebel von entweichendem Bromwasserstoff auf.

Es wurde versucht, durch Absaugen des Chloroforms im Vakuum das etwa entstandene Produkt zu fassen. Es gelang indessen nicht, da sich alles, bis auf einen geringen, etwas klebenden Beschlag verflüchtigte.

Versuche, Jodwasserstoff anzulagern.

Der Kohlenwasserstoff wurde in Eisessig gelöst und mit einer Eisessigjodwasserstofflösung, welche die auf ein Molekül berechnete Menge Jodwasserstoff enthielt, in der Kälte vereinigt. Nach mehreren Stunden wurde zerlegt, mit Aether aufgenommen, entsäuert, getrocknet und bei Anwendung von Vakuum fraktioniert. Bei etwa 50° trat Zersetzung, erkenntlich am freien Jod, ein.

Wir variierten den Versuch nun in der Weise, daß wir absoluten Eisessig verwendeten, diesen mit trockenem Jodwasserstoff — getrocknet mit Phosphorsäureanhydrid — sättigten und die absolute Eisessiglösung des Körpers langsam, so daß die Temperatur niemals über 0° stieg, mit diesem Eisessigjodwasserstoff in geringem Ueberschuß versetzten. Diese Mischung blieb zwei Tage in Eis stehen und wurde darauf allmählich mit einem Ueberschuß von Silberacetat umgesetzt, wiederum mit der Vorsicht, daß die Temperatur nicht über 0° hinausging. Das gebildete Silberjodid wurde durch Abnutschen entfernt, die Eisessiglösung in Wasser gegossen, das Reaktionsprodukt im Scheidetrichter getrennt, mit verdünnter Sodalösung und darauf mit Wasser gewaschen. Beim Fraktionieren des mit entwässertem Magnesiumsulfat getrockneten Oeles erhielten wir bei 10 mm Vakuum zwei Fraktionen.

I. 52° bis 62°
II. 62° „ ca. 100°.

Beide Fraktionen erwiesen sich als völlig inaktiv und halogenfrei. Sie gaben bei der Analyse folgende Werte:

I. 0,1160 Substanz lieferten 0,3628 CO_2 und 0,1308 H_2O.
II. 0,1796 „ „ 0,5036 „ „ 0,1814 „

	Berechnet für			Gefunden:	
	$C_{10}H_{18}$:	$C_{10}H_{19}O \cdot CO \cdot CH_3$:	$C_{10}H_{17}O \cdot CO \cdot CH_3$:	I.	II.
C	86,87	72,67	73,41	85,30	76,47
H	13,13	11,19	10,27	12,61	11,30.

Demnach wäre Fraktion I unverändertes oder wieder zurückgebildetes Ausgangsmaterial, nach v. Baeyer [1]) eine regelmäßige Erscheinung bei der Bildung derartiger Acetate, und Fraktion II enthielte den Ester $C_{10}H_{19}O \cdot CO \cdot CH_3$, noch verunreinigt mit Kohlenwasserstoff.

Diese Fraktion, von der wir etwa 6,5 g besaßen, verseiften wir mit alkoholischem Kali und versuchten von ihr, nach dem Wiedergewinnen und Reinigen, den Siedepunkt bei 10 mm Druck zu bestimmen. Das war aber bei der geringen Menge nicht möglich, vielmehr stieg das Thermometer permanent bis zum letzten Tropfen. Von den zwischen 70° und 80° übergegangenen Anteilen wurde eine Elementaranalyse ausgeführt, deren Zahlen annähernd auf $C_{10}H_{19} \cdot OH$ stimmen. Mit dem Rest versuchten wir ein Phenylurethan zu erhalten. Die Mischung mit Phenylisocyanat blieb indes bis zum Abschlusse dieser Arbeit flüssig.

0,1308 Substanz lieferten 0,3708 CO_2 und 0,1585 H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{19} \cdot OH$:	Gefunden:
C 76,85	77,31
H 12,90	13,56.

Versuch, Salzsäure anzulagern.

Zu dem Zwecke wurden 10,0 g Kohlenwasserstoff in möglichst niedrig siedendem Petroläther gelöst und unter Abkühlung mit Eis mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Hierbei wiederholten sich dieselben Erscheinungen, wie bei der Einwirkung von Bromchloroformlösung, die Flüssigkeit färbte sich anfangs rosa, dann rot und nahm schließlich eine dunkelviolette Farbe an. Bei einem Vorversuch durch Abdunsten des Petroläthers zum Salzsäureprodukt zu gelangen, spaltete sich Salzsäure ab und hinterließ ein dunkeles schmieriges Oel; wir schüttelten deshalb die Petrolätherlösung gleich mit überschüssigem feuchten Silberoxyd. Das isolierte Reaktionsprodukt, das eine bräunliche Farbe besaß, war nicht in eine analysenreine Form zu bringen.

Versuche, ein festes Nitrosat oder Nitrosit von dem Kohlenwasserstoff zu erhalten, schlugen fehl, ebenso konnte auch kein krystallisierendes Nitrosochlorid dargestellt werden. Bei letzterem Versuch, der verschiedentlich mit wechselnden Bedingungen wiederholt wurde, machten wir die Beobachtung, daß, wenn die ersten Tropfen des Salzsäureeisessiggemisches zu dem mit Amyl- (oder Aethyl-) nitrit und Eisessig gemengten Oele gelangten, eine himmelblaue Färbung auftrat. Noch deutlicher trat diese Färbung hervor, wenn nach der von Thiele [2]) gegebenen Vorschrift gearbeitet wurde. Das Oel wurde in alkoholischer Salzsäure gelöst und ganz wenig einer gesättigten Natrium-

[1]) v. Baeyer, Ber. 26, S. 2270.

[2]) Thiele, Ber. 27, S. 455.

nitritlösung hinzugegeben. Immer jedoch, wenn etwas mehr von dem einen oder dem anderen Reagens hinzugefügt wurde, ging die blaue Farbe in ein schönes Grün über; eine feste Abscheidung konnte niemals, auch wenn der Versuch beim Eintritt der blauen Farbe durch Ausfällen mit Eis unterbrochen wurde, erhalten werden.

Diese Beobachtung erscheint deswegen von Bedeutung, weil v. Baeyer[1]) gezeigt hat, daß nur Körper mit tertiär = tertiär gebundenen Kohlenstoffatomen blaue Nitrosochloride liefern.

Um ganz sicher zu gehen, daß der zur Untersuchung stehende Kohlenwasserstoff nicht mit Menthen identisch ist, wofür anfänglich einige Beobachtungen sprachen, stellten wir uns dieses aus käuflichem Menthol dar; wir benutzten dazu die von Wallach[2]) zur Darstellung von Camphen aus Borneol gegebene Vorschrift.

Das so erhaltene Menthen wurde zur Darstellung von Mentennitrosochlorid verwendet. Dabei wurden genau dieselben Bedingungen, wie bei den oben angegebenen, negativ verlaufenen Versuchen beobachtet. Wir erhielten auf diese Weise sehr leicht Krystalle, die nach dem Lösen in Chloroform und Fällen mit Alkohol den Schmp. 113° zeigten und die Polarisationsebene nach rechts drehten.

Weiterhin wurde mit der von Bertram und Walbaum[3]) beschriebenen interessanten Methode der Umwandlung eines Kohlenwasserstoffes in einen Alkohol mit Hilfe von Eisessig und ganz geringen Mengen von Mineralsäuren ein Versuch angestellt. Das erhaltene Produkt hatte beim Fraktionieren die Sdp. 167° bis 172° und 172° bis 175°, also den ungefähren Siedepunkt des Ausgangsmaterials. Mit Phenylisocyanat ein festes Urethan darzustellen, gelang nicht.

Da eine Reduktion zu $C_{10}H_{20}$ auf einfachem Wege nicht zu erreichen war, griffen wir zur Oxydation, um dadurch eventuell einen Einblick in die Konstitution zu erhalten.

Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Die Versuchsbedingungen wurden verschiedentlich geändert, es wurde mit genau berechneten, mit unzureichenden und überschießenden Mengen an Kaliumpermanganat in neutraler wässeriger, wie auch in Acetonlösung gearbeitet, aber stets ohne nennenswerten Erfolg. Neben unverändertem Kohlenwasserstoff und minimalen Mengen riechender Substanzen konnten immer nur flüssige, nach Fettsäuren riechende Säuregemische isoliert werden, welche selbst bei —21° noch nicht fest

---

[1]) v. Baeyer, Ber. 27, S. 443.
[2]) Wallach, Annal. 230, S. 233; 269, S. 349; 197, S. 96.
[3]) Bertram und Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. N. F. 49, S. 1.

wurden und in Anbetracht der geringen Ausbeuten eine systematische Trennung ausschlossen.

Trotz dieser wenig befriedigenden Resultate ergeben die Versuche aber doch soviel, daß die in dem Molekül befindliche doppelte Bindung so gelagert sein muß, daß ein derartiger Zerfall bedingt erscheint.

Oxydation mit Quecksilberoxyd.

Rotes Quecksilberoxyd wurde mit Wasser angeschüttelt, der Kohlenwasserstoff und verdünnte Schwefelsäure (20%ige) zugegeben und nun auf der Schüttelmaschine 50—60 Stunden kräftig geschüttelt, bis ein eigentümlicher, an Kümmel erinnernder Geruch auftrat. Die Mengenverhältnisse von Wasser und verdünnter Schwefelsäure wurden mehrfach geändert, aber ohne besonderen Erfolg. Ueberließ man die emulsionsartige Masse längere Zeit sich selbst, so trennte sich ein heller oder dunkler gelb gefärbtes Oel ab. Um dieses zu gewinnen, brachten wir die ganze Masse in einen geräumigen Kolben und trieben mit Wasserdämpfen über (Ausäthern oder Absaugen hatten sich als unbrauchbar erwiesen). Dabei destillierten neben einem schwach gelb gefärbten Oele auch kleine Mengen von metallischem Quecksilber mit hinüber.

Zur weiteren Untersuchung nahmen wir jetzt das Oel mit Aether auf, schüttelten es mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung, um etwa entstandene Aldehyde und Ketone zu binden, wuschen es mit Sodalösung und Wasser, trockneten mit entwässertem Magnesiumsulfat und zerlegten es, nachdem der Aether verdunstet worden war, bei 10 mm Druck in vier Teile.

I. 55° bis 65°
II. 65° „ 92°
III. 92° „ ca. 100°
IV. Rückstand.

Fraktion I., etwa 90% der angewendeten Menge, gab sich durch Geruch und Siedepunkt als unverändertes Ausgangsmaterial zu erkennen. Fraktion II und III sind, wie die Analysenzahlen erkennen lassen, sauerstoffhaltig, auch der Geruch ist vom Ausgangsmaterial verschieden, aber nicht mehr ausgesprochen kümmelartig, vielmehr erinnert er jetzt auch noch an Menthol. Auf die Haut gebracht, erzeugt III zunächst ein leichtes Brennen, dann aber ein kühlendes Gefühl, der Geschmack ist scharf brennend. Ein festes Phenylurethan wurde nicht erhalten. Das spezifische Gewicht ist von II 0,8835 bei 11,5°, von III 0,9543 bei 11°.

II. 0,2434 Substanz lieferten 0,7392 CO_2 und 0,2428 H_2O.
III. 0,1896 „ „ 0,5284 „ „ 0,1810 „

	Berechnet für				Gefunden:	
	$C_{10}H_{20}O$:	$C_{10}H_{18}O$:	$C_{10}H_{16}O$:	$C_{10}H_{14}O$:	II.	III.
C	76,85	77,85	78,88	79,94	82,83	76,01
H	12,90	11,77	10,60	9,40	11,16	10,68.

Beim Zerlegen der oben genannten Natriumbisulfitlösung, Ausäthern und Verdunsten des Aethers blieben einige Tropfen eines stark nach Cuminaldehyd riechenden Oeles zurück. Nach mehrtägigem Stehen war der Geruch verschwunden und hatten sich kleine mikroskopische Nädelchen gebildet. Wir brachten sie auf Fließpapier und versuchten einen Schmelzpunkt davon zu nehmen, den wir jedoch mit jedem Vorbehalt angeben, da an ein Umkrystallisieren oder Reinigen nicht zu denken war. Er lag gegen 104°. Wir vermuteten Cuminsäure, Schmp. 117°, entstanden aus dem Aldehyd durch Luftsauerstoff. Als wir bei einem zweiten Versuch diesen Körper wieder unter den Händen hatten, versuchten wir ein Oxim zu erhalten; das dabei gewonnene Produkt erwies sich bei der Prüfung als stickstoffhaltig, wollte aber nicht fest werden.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Cineolen.

Da eine kleine Probe des Cineolens, mit konzentrierter Schwefelsäure gelinde erwärmt, Entwickelung von schwefliger Säure zeigte und beim Absättigen mit Baryumkarbonat ein krystallisierendes Produkt gab, stellten wir eine größere Menge des Baryumsalzes dar. Zu diesem Zwecke erwärmten wir 15,0 g des Kohlenwasserstoffes mit 40,0 g konzentrierter Schwefelsäure ungefähr drei Stunden lang auf dem Wasserbade. Nachdem die Mischung abgekühlt war, sättigten wir sie mit einer Anreibung von Baryumkarbonat mit Wasser ab, trennten das gebildete Sulfat und überschüssige Karbonat durch Absaugen von der Flüssigkeit, kochten den Rückstand mehrere Male mit Wasser aus und dampften die vereinigten, filtrierten wässerigen Lösungen ein. Zuvor wurde jedoch das unverändert gebliebene Oel möglichst vollständig im Scheidetrichter getrennt. Aus der ziemlich weit eingedampften Flüssigkeit schied sich das Baryumsalz der entstandenen Sulfosäure in schönen Blättchen ab; es wurde auf Ton gebracht und dreimal aus heißem Wasser umkrystallisiert.

Das Baryumsalz der Sulfosäure.

Das lufttrockene Salz erwärmten wir 24 Stunden im Trockenschrank auf 125°. Es verlor dabei 8,581% Wasser. Dieses so entwässerte Salz gab Analysenzahlen, die auf das Baryumsalz der α-2-Cymolsulfonsäure stimmten. Dadurch wird zur Evidenz bewiesen,

daß in der Strukturformel des Cineolens das Kohlenstoffgerüst des p-Methylisopropylbenzols sich wiederfinden muß.

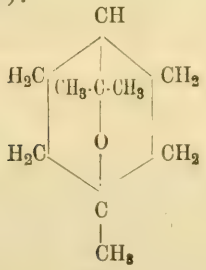
0,1664 Substanz lieferten 0,2584 CO_2 und 0,0711 H_2O.
0,1538 „ „ 0,0640 SO_4Ba, entsprechend 24,49 % Ba.

Berechnet für $(C_{10}H_{18}SO_3)_2Ba$ (ohne Krystallw.):	Gefunden:
C 42,57	42,35
H 4,65	4,78
Ba 24,38	24,49.

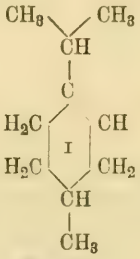
Krystallwasserbestimmung: Für $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$: Berechnet H_2O 8,748. Gefunden H_2O 8,581.

Die Konstitution des Cineolens.

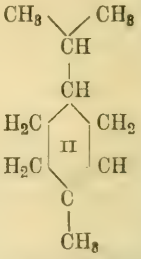
Versucht man für das Cineolen eine Konstitutionsformel aufzustellen, so können deren drei diskutiert werden. (Formeln III, IV und V):



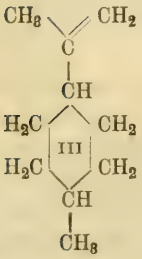
Cineol.

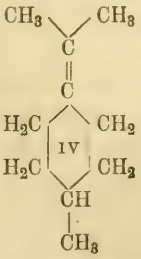


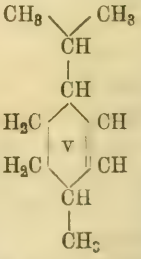
Menthen.



Carvomenthen.







I und II scheiden aus, da die für diese beiden Kohlenwasserstoffe bekannten Daten, betreffend Siedepunkt, spezifisches Gewicht, optisches Verhalten und die Einwirkung von Brom sich mit den für das Cineolen erhaltenen nicht in Einklang bringen lassen. Auch Formel III entspricht den Verhältnissen nicht, denn ein Körper dieser Konstitution, mit der doppelten Bindung in der Seitenkette, müßte mit Leichtigkeit Brom aufnehmen und ebenso leicht auch Halogenwasserstoffe addieren. Es bleiben daher nur noch Formel IV und V übrig.

Für IV spricht nur das Auftreten der himmelblauen Farbe bei dem Versuche, ein Nitrosochlorid darzustellen, welche dann eine Folge der tertiär-tertiären Bindung wäre. Dagegen ist aber das Verhalten zu Halogen und Halogenwasserstoff anzuführen. Diese müßten verhältnismäßig leicht reagieren. Eine Abspaltung von Bromwasserstoff bei der Einwirkung von einem Molekül Brom läßt sich nicht ohne weiteres erklären, und ebenso auch nicht der Umstand, daß es nicht gelang, bei Anwendung von vermindertem Drucke, tertiäres Menthylchlorid zu isolieren, das hier entstehen müßte nach dem von v. Baeyer aufgestellten Satze[1]), nach welchem bei der Anlagerung von Halogenwasserstoff an die Doppelbindung Δ 4 (8) das Halogen an den im Ringe befindlichen Kohlenstoff 4 tritt. Ferner sind mit dieser Formel die Bildung von Cuminaldehyd und α-2-Cymolsulfonsäure gezwungener zu deuten, als mit Formel V.

Daher glauben wir dem Cineolen diese letztere Konstitution (V) erteilen zu dürfen. Einer späteren Untersuchung mit größeren Materialmengen muß es überlassen bleiben, diese Ansicht noch weiter zu stützen.

Das Nebenprodukt bei der Cineolendarstellung.

Bei der Darstellung des Cineolens hatte sich als Nebenprodukt ein gelber, fluoreszierender, vaselinähnlicher Körper gebildet. Dieser wurde, mit Aether verdünnt, in gleicher Weise wie das Cineolen mit Kupferspiralen vom Quecksilber und vom Jod befreit und hierauf, da sein Siedepunkt sehr hoch lag, unter vermindertem Drucke bei 22 mm über Natrium destilliert. Er siedete so zwischen 200° und 245°.

Die Analysen ergaben, daß ein polymerisierter Kohlenwasserstoff vorlag. Aus den angestellten Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktsmethode konnte kein Schluß auf die Größe des Moleküls gezogen werden, da sie untereinander, sowohl bei Anwendung von Benzol, wie von Eisessig, zu große Schwankungen aufwiesen.

a) 0,1917 Substanz lieferten 0,6184 CO_2 und 0,1976 H_2O,
b) 0,2573 „ „ 0,8312 „ „ 0,2674 „

Berechnet für $(C_{10}H_{16})_x$:	Gefunden:
C 88,16%	a) 87,98, b) 88,10
H 11,84 „	a) 11,53, b) 11,63.

Es ist somit bei der Reduktion des Cineols neben dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ noch ein zweiter von der allgemeinen Formel $(C_{10}H_{16})_x$ entstanden.

[1]) v. Baeyer, Ber. 27, S. 445.

Ergebnisse der vorstehenden Arbeit.

Es ist gelungen, Cineol mit Jodwasserstoff bei Gegenwart von Quecksilber zu reduzieren. Dabei gelangten wir zu einem neuen, als „Cineolen" bezeichneten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ und zu einem polymerisierten Kohlenwasserstoff der Formel $(C_{10}H_{16})_x$. Der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ siedet bei 165° bis 167°, ist optisch inaktiv und hat das spez. Gew. 0,8240 bei 18°. Er addiert kein Brom, sondern spaltet, bei dem Versuche solches anzulagern, Bromwasserstoff ab. Unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln gelingt es, Jodwasserstoff anzulagern und auf diesem Umwege zum Alkohol $C_{10}H_{19}\cdot OH$ zu gelangen. Bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure wird α-2-Cymolsulfosäure gebildet, welche durch das Baryumsalz charakterisiert wurde.

Aus dem technologischen Institut der Universität Würzburg.

Borsäure in Nahrungsmitteln.[1]

Von Dr. Johannes Prescher.

(Eingegangen den 19. II. 1904.)

Bei dem Verbot von Fleischkonservierungsmitteln ist laut Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 18. Februar 1902 an erster Stelle auf Borsäure und deren Salze hingewiesen, deren Verwendung ohne Rücksicht auf eine schädigende Wirkung des Konservierungsmittels seitens der inländischen Fleischindustrie sowohl wie auch für importierte Sendungen, wie z. B. amerikanisches Pökelfleisch mit dem 1. Oktober 1902 gesetzlich verboten worden ist.

Borsäurezusätze finden sich zuweilen in der Butter, der Margarine, im Fett, im Bier, Honig, Fruchtsäften, Marmeladen, Gewürzen, Kaffee, Kaviar, kurz den verschiedensten Nahrungs- und Genußmitteln.

Das natürliche Vorkommen der Borsäure in Früchten (Zitronen) und Fruchtsäften, im Hopfen und Bier, im Wein usw. ist belanglos, denn die der Natur entstammenden Mengen Bor sind äußerst gering.

Borsäure aus ihrer wässerigen Lösung quantitativ auszufällen ist des äußerst schwachen Säurecharakters zufolge nicht möglich.

Die bekannten Gruppenreagentien für Säurefällung, Silbernitrat und Baryumchlorid erzeugen in konzentrierten Boraxlösungen zwar Niederschläge, neben dem betr. Borat enthält die Lösung hydrolytischer

[1] Inaug.-Dissertation, Dezember 1903.

Spaltung zufolge jedoch stets freie Borsäure. Auch bei Fällung als Calciumborat tritt weitgehende hydrolytische Spaltung ein, gleichviel ob in neutraler oder essigsaurer Lösung gefällt wurde, und ob auf 1 Mol. Borax 1 Mol. Calciumacetat oder 2 Mol. gewählt wurden.

Die Möglichkeit, ein unlösliches Calciumborat zu erhalten, wäre denkbar, wenn die Fällung nach der Gleichung

$$Na_2B_4O_7 + Ca(C_2H_3O_2)_2 = CaB_4O_7 + 2C_2H_3NaO_2$$

oder

$$Na_2B_4O_7 + 2Ca(C_2H_3O_2)_2 + H_2O = 2Ca(BO_2)_2 + 2Na(C_2H_3O_2) + 2C_2H_4O_2$$

verlaufen würde.

Man hätte bei vollständiger Fällung den Niederschlag nur mit verdünnter Schwefelsäure und Alkohol zu erwärmen, um die Umsetzung zu in Alkohol unlöslichem Gips und in Alkohol löslicher Borsäure zu bewirken.

$$CaB_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O = CaSO_4 + 4H_3BO_3.$$

Beim Versuch, durch Fällen mit Zuckerkalklösung zu besseren Resultaten zu kommen, war der hydrolysierende Einfluß des Wassers nicht minder hinderlich. Versuche mit Cadmiumsalzen und organischen Körpern, z. B. Chinin, befriedigten ebensowenig.

Mit letzterem bereitete ich das schon 1830 von Sérullas[1]) erwähnte Chininborat, indem ich eine Auflösung einer bekannten Menge Chinin in Alkohol zu einer nicht überschüssigen, wässerigen heißen Borsäurelösung setzte, wobei sich nach dem Erkalten eine granulierte Masse abschied, deren gewichtsanalytische Bestimmung deutlich bewies, daß von einem bestimmten Verhältnis des Chininborats zu seinen Komponenten nicht die Rede sein konnte; auch beim Eindampfen einer alkoholischen Lösung von Chinin mit Borsäure gingen 10 % und mehr der berechneten Menge letzterer verloren.

Endlich versuchte ich, ob es nicht möglich wäre, aus der alkoholischen Lösung der Borsäure mit Hilfe der bereits erwähnten Reagentien die Borsäure auszufällen, doch mußten auch diese, sowie Versuche mit Quecksilber- und Strontiumsalzen aufgegeben werden, da an eine quantitative Ausfällung nicht zu denken war.

Partheil[2]) hat in Gemeinschaft mit Rose die Aetherlöslichkeit der Borsäure zu einem direkt gewichtsanalytischen Verfahren ausgearbeitet, welches allen wissenschaftlichen, vor allem praktisch-technischen Zwecken entspricht. Die Methode selbst ist sehr einfach, nur wünscht die Technik statt komplizierter, leicht zerbrechlicher Apparate einfachere Hilfsmittel. Partheil gibt das Lösungsverhältnis

[1]) Annales de chem. et de physique 1830, III. Bd., S. 282.

[2]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 34, 3611.

für Borsäure in reinem, völlig trockenem Aether zu 0,077 % an, während wassergesättigter Aether schon 0,188 g Borsäure aufnimmt.

Beim Fällen einer Borsäurelösung in Aether kann es sich nur darum handeln, ein in Aether selbst nicht unlösliches Reagens zu verwenden und vor allem, wenn die Fällung quantitativ sein soll, eine Substanz, welche beim Auswaschen mit Aether vollständig entfernbar ist. Setzt man z. B. Ammoniak zu einer Aetherborsäurelösung, so entsteht momentan ein weißer Niederschlag von Ammoniumborat.

Versuch.

Die Ausfällung von Ammoniumborat gelang nur dann vollständig, wenn ich die Fällung in ätherischer Lösung mit trockenem Ammoniak vornahm, während durch wässeriges Ammoniak zwar momentan eine Fällung eintritt, der Niederschlag aber im Ueberschuß des Reagens wieder in Lösung geht. Die quantitative Bestimmung des gebildeten Ammoniumborats durch Austreiben des Ammoniaks mittelst borsäurefreier Natronlauge und Auffangen desselben in vorgelegter überschüssiger Zehntel-Normal-Schwefelsäure ergab indes keine der Theorie entsprechende Menge, was seinen Grund darin hat, daß das äußerst labile Ammoniumborat an der Luft beständig Ammoniak abdunstet, wie dies schon beim Auswaschen auf dem Filter mittels Aether der Fall ist. — Würde der Niederschlag in eine Atmosphäre von Ammoniak gebracht werden, so würde die Beständigkeit mit zunehmendem Partialdruck des Ammoniaks zunehmen. Das Wägen in einer Ammoniakatmosphäre ist aber für praktische Bestimmungsmethoden kaum durchführbar, außerdem würden zunächst große Mengen Aether nötig sein, die Borsäure in Lösung zu bringen.

Zurückgreifend auf das Verfahren von Berzelius[1]), der die Borsäure nach seiner Methode als in Wasser unlösliches Borfluorkalium zur Wägung brachte, versuchte ich durch Uebergießen von Calciumfluorid mit konzentrierter Schwefelsäure die gleichzeitig mit vorhandene Borsäure als Borfluorid auszutreiben. Ich führte dies in einem weithalsigen Rundkolben in der Weise aus, daß ich das Calciumfluorid mit der Boraxlösung versetzte und aus einem Scheidetrichter konzentrierte Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,85 allmählich zugab. Der Stopfen war dreifach durchbohrt, sodaß durch ein gebogenes Glasrohr Luft zugeführt wurde, während durch ein zweites Rohr die Gase entweichen konnten. Der Kolben stand in einem erhitzten Oelbade. Die zuzuführende Luft wurde beim Durchgang durch ein Schlangenrohr in diesem erhitzt; infolge Durchströmens durch Schwefelsäure war sie vor dem Passieren des Schlangenrohres getrocknet. Neben entweichenden Flußsäuredämpfen verflüchtigte sich sämtliches Bor als Fluorbor bezw. Borfluorwasserstoffsäure, welche in Wasser

[1]) Pogg. Ann., Bd. II.

aufgefangen wurde. Begreiflicherweise wurden Glaskolben sowohl wie Leitungsröhre stark angeätzt durch Bildung von Siliciumfluorid, welches beim Austritt aus dem Glasrohr in Berührung mit dem Wasser in Kieselfluorwasserstoffsäure überging. Durch Abscheidung derselben im Rohre war letzteres bald verstopft. Ich suchte diesen Uebelstand dadurch abzuhelfen, daß ich zunächst ein Rohr von 15 mm Durchmesser wählte, schließlich half auch dies nicht, bis sich die störende Abscheidung an der Mündung des Rohres durch Eintauchen in Quecksilber vermeiden ließ. Letzteres legte ich in einem talergroßen, flachen, geränderten Uhrschälchen vor und stellte dieses auf einem Glasfuße mitten in die Flüssigkeit. Bei der Neutralisation mit Natronlauge unter Zuhilfenahme von Methylorange als Indikator wirkte die sich fortwährend abscheidende Kieselsäure recht störend ein, erst durch Ausfällen derselben mit heißer konzentrierter Salmiaklösung erhielt ich ein klares Filtrat.

Ammoniumchlorid reagiert auf Borfluorwasserstoffsäure unter Bildung freier Salzsäure und Borchlorid, welches durch Wasser hydrolytisch gespalten wird. Dieser Vorgang vollzieht sich nach der Gleichung:

$$HBF_4 + 4NH_4Cl = BCl_3 + HCl + 4NH_4F$$
$$BCl_3 + HCl + 3H_2O = B(OH)_3 + 4HCl.$$

Beim Abstumpfen der freien Salzsäure mit Natronlauge unter Verwendung von Methylorange als Indikator bleibt Borsäure unbeeinflußt, sodaß sie bei Zusatz von Glyzerin nach der ersten Neutralisation, mit Phenolphthalein als Indikator, nach Joergensen (s. unten und S. 203) bestimmt werden kann.

Die Entfernung der Kieselsäure erscheint nach der Gleichung:

$$H_2SiF_6 + 6NH_4Cl = SiCl_4 + 2HCl + 6NH_4F$$
$$SiCl_4 + 2HCl + 4H_2O = SiO_2 + 6HCl + 2H_2O$$

vollständig, doch bleibt ein Teil kolloidal gelöst, sodaß nachträgliche Abscheidung stattfindet, wodurch der Endpunkt der Titration nicht erkannt werden kann, die Zahlen gehen weit über die angewandten Mengen Borsäure hinaus und die Resultate sind unverwertbar. Die Verwendung von Platinapparaten kann der Kosten wegen nicht in Betracht kommen.

Weitere Versuche, Borsäure durch Verflüchtigung als Methylester in Normalkalilauge aufzufangen und durch Titration nach Joergensen zu bestimmen, ergaben stets schwankende Resultate, bald wurde der Gehalt bis zu mehreren Prozenten überschritten, bald fiel derselbe auf 95% der angewandten Menge. Diese Fehler sind zurückzuführen auf Temperaturschwankungen und die Verdünnungsgrade, welche durch eine Batterie zusammenschließender Kolben

verursacht werden. Daß nebenbei beständig zu kühlen ist, um einer Verflüchtigung vorzubeugen, sei nur beiläufig erwähnt. Demgegenüber ist eine direkte Wägung des durch vorgelegte Kalkmilch (s. unten) verseiften Esters bequemer, sicherer und zuverlässiger als Verseifung durch Alkalilauge und nachfolgend schwankende Titration.

Versetzt man eine wässerige Borsäurelösung mit Phenolphthalein und läßt langsam Natronlauge zufließen, so tritt nach einiger Zeit eine ganz blasse Rotfärbung auf, die auf weiteren Alkalizusatz an Intensität zunimmt. Die erste Rosanüance tritt auf, bevor alle Borsäure in Natriummetaborat übergeführt ist, weil dieses Salz merklich hydrolytisch dissoziiert wird. Freie Borsäure läßt sich erst nach Zusatz mehrwertiger Alkohole titrieren. Fügt man daher nach Joergensen[1]) der Lösung Glyzerin in genügender Menge (50 g auf 1 g Borsäure) zu, so wird durch Bildung einer stärkeren Säure die Hydrolyse zurückgedrängt und es findet mit Natronlauge ein scharfer Umschlag in Rot statt, sobald für 1 Mol. $B(OH)_3$ 1 Mol. NaOH verbraucht ist. Ob genügend Glyzerin zur Aktivierung zugesetzt war, erkennt man daran, daß auf Zusatz eines weiteren Quantums Glyzerin die Rotfärbung bestehen bleibt. Letzteres muß für die Zwecke des Titrierens der Borsäure an sich neutral sein. Kohlensäure beeinflußt die Resultate, die Lösung ist stets hiervon zu befreien, indem man einige Zeit am Rückflußkühler, zwecks Zurückhaltens etwa von den Dämpfen mitgeführter Borsäure kocht. Die verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{NaOH}{10}$ mit 0,062 multipliziert zeigen den Borsäuregehalt an.

Die vorher erwähnte Verseifung des Borsäureäthyl- oder Methylesters wird nach Rosenblatt[2]) und Gooch[3]) in verschiedener Weise vorgenommen. Im Prinzip besteht die Methode darin, daß Borsäure oder schon durch Essigsäure zersetzbare Salze derselben bei der Destillation mit Methylalkohol alles Bor als Borsäuremethylester abgeben, welcher auf Kalkmilch aufgefangen hier vollständig verseift wird.

$$B(OCH_3)_3 + 3H_2O = 3CH_3OH + B(OH)_3$$
$$4B(OH)_3 + Ca(OH)_2 = CaB_4O_7 + 7H_2O.$$
$$(CaB_4O_7 = CaO + 2B_2O_3).$$

War demnach das Gewicht des zuvor geglühten Kalkes bekannt, so gibt die Gewichtszunahme nach der Verseifung der Borsäure die Menge letzterer nach dem Glühen als B_2O_3 an.

---

[1]) Zeitschr. f. Nahrungsm. IX, S. 389. Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 5.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 26, 18.

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 26, 364.

Bestimmung als Borphosphat.

Aehnlich dem Aluminium verhält sich Bor in einigen Fällen wie ein Metall, indem Borsäure und Phosphorsäure unter gewissen Bedingungen zu einer in Wasser und verdünnten Säuren unlöslichen Verbindung, dem Borphosphat, zusammentreten.

$$H_3BO_3 + H_3PO_4 = BPO_4 + 3\,H_2O.$$

In dieser Verbindung vertritt das Bor also die Stelle einer Base. Meyer[1]) erhielt das Borphosphat, indem er äquivalente Mengen Borsäure und Phosphorsäure in wässeriger Lösung eindampfte, und den Rückstand glühte. Obgleich die Borsäure ähnliche Verbindungen auch mit Schwefelsäure eingeht, schien mir das Borphosphat seiner Unlöslichkeit in Wasser und in verdünnten Säuren wegen zu einer quantitativen Bestimmung geeigneter.

Ich stellte zunächst durch Eindampfen äquivalenter Mengen Borsäure und Phosphorsäure diese Verbindung her und erhielt aus 1,93 g H_3BO_3 + 2,11 g H_3PO_4 (= 8,44 g einer 25%igen Phosphorsäure) statt der theoretisch berechneten Menge BPO_4 (3,2999) nur 2,6001 g, also statt 171 g BPO_4 aus 100 g H_3BO_3 nur 134,7 g BPO_4 oder statt 58,50% nur 46,06% = 79,31% der berechneten Menge.

Beim Eindampfen ist darauf zu achten, daß zunächst auf dem Wasserbade, später mit dem Mikrobrenner, am besten im Hempel'schen Ofen erwärmt wird. Je trockener nämlich die Masse wird, umsomehr ist Spratzen zu befürchten, bis eine Grenze erreicht wird, bei welcher der Ueberschuß an Phosphorsäure in Metaphosphorsäure übergeht. Nach dieser Phase kann geglüht werden, ohne daß die Masse in Unruhe kommt.

Große Schwierigkeit bot allerdings auch die Filtration des mit Wasser auszuwaschenden Borphosphats, welches einmal suspendiert, kolloidaler Lösung zufolge, nicht mehr zum Absetzen zu bringen ist; selbst in engen Zylinderröhren setzt sich der Niederschlag nur teilweise ab, sodaß nach zweitägigem Stehen in einem 60 cm langen Zylinder eine etwa 12 bis 15 cm hohe Schicht sich geklärt hat, während der übrige Teil milchig getrübt ist und der Niederschlag längs der ganzen Wandung sich anlagert. In konisch zulaufenden Zylindergefäßen mit halbkugeliger Stopfenhöhlung, die sich für solche Zwecke sonst recht gut eignen, blieb eine Klärung überhaupt aus. Dieser Uebelstand trat regelmäßig ein, wenn trotz vorherigen starken Glühens des Borphosphats direkt mit einem größeren Quantum heißen Wassers behandelt wurde. Bei weiteren Versuchen wurde nämlich stets ein Ueberschuß von Phosphorsäure gewählt, welcher nach Ueberführung in Metaphosphorsäure durch Glühen, durch Auswaschen mit Wasser als H_3PO_4 wieder entfernt werden mußte.

[1]) Berl. Ber. XXII, II, 2919.

Nach mehreren Versuchen, durch Anwendung doppelten Ueberschusses von Phosphorsäure zu brauchbaren Resultaten zu gelangen, wurde, um den Ueberschuß der Phosphorsäure im klaren Filtrat zu haben, durch Nutschtiegel abgesaugt, wie sie Medicus gelegentlich der schwierigen Filtration von Bleisuperoxyd[1]) beschrieben hat. Auf den Boden eines solchen Tiegels gibt man eine Scheibe Asbestpapier, dann feingeschlämmten Asbest, wieder eine Scheibe Asbestpapier und schließlich die Siebplatte; das Ganze wird (nach Festnutschen der Filtrierschicht) bei 120° getrocknet, dann der Niederschlag abfiltriert. Es ist dabei die Vorsicht zu gebrauchen, während des Filtrierens die Flüssigkeit nur ganz allmählich zu verdünnnen, um zu schroffe Uebergänge in der Konzentration der Flüssigkeit zu vermeiden.

Zunächst wurde der Gehalt einer käuflichen Phosphorsäure festgestellt und von dieser zu den einzelnen Versuchen je 5 ccm derselben verwandt. Mehrere Analysen ergaben im Durchschnitt 0,3793 P_2O_5 = 0,5076 PO_4 in 5 ccm der wässerigen Phosphorsäure

$$98 \text{ Teile } H_3PO_4 = \frac{142}{2} P_2O_5 = 71.$$

1 g H_3BO_3 entspr. 1,58 H_3PO_4 = 1,14 P_2O_5.

Bei nahezu doppeltem Ueberschuß an Phosphorsäure wurden folgende Resultate erhalten:

I. H_3BO_3 0,5444
P_2O_5 1,1379
BPO_4 0,9201 [0,9307][2]) = 98,86%.

II. H_3BO_3 1,2798
P_2O_5 2,2758
BPO_4 2,0357 [2,1884][2]) = 93,22% (nicht ganz doppelter Ueberschuß).

III. H_3BO_3 1,0104
P_2O_5 2,2758
BPO_4 1,6935 [1,7274][2]) = 98,04%.

IV. H_3BO_3 1,0129
P_2O_5 2,2758
BPO_4 1,7148 [1,7317][2]) = 99,03%.

V. H_3BO_3 1,0739
P_2O_5 2,2758
BPO_4 1,8072 [1,8360][2]) = 98,43%.

VI. H_3BO_3 1,1579
P_2O_5 2,2758
BPO_4 1,9098 [1,9800][2]) = 96,45%.

[1]) Berl. Ber. XXV, II, 366.

[2]) In den Klammern sind die berechneten Mengen angegeben.

Die weiße geschmacklose Substanz von Borphosphat ist gegen Wasser und verdünnte Säuren, sowie beim Kochen mit Natronlauge sehr beständig, ins Filtrat des mit Natronlauge ausgekochten Borphosphats geht keine Phosphorsäure über, dagegen wird dasselbe beim Schmelzen mit ätzenden Alkalien leicht zersetzt und es entsteht eine klare Lösung von Metaborat und Natriumphosphat.

$$BPO_4 + 3\,NaOH = NaBO_2 + Na_2HPO_4 + H_2O$$

Borphosphat rötet befeuchtetes Lackmuspapier.

Analyse: 1,4360 g BPO_4 mit NaOH geschmolzen, wurden zur Bestimmung der Phosphorsäure in essigsaurer Lösung heiß durch Ferrichlorid gefällt, sodaß über dem Ferriphosphat rotbraunes Ferrihydroxyd sich niederschlug. Im Filtrate wurde nach Partheil die Borsäure bestimmt.

Gefunden: H_3BO_3 0,8288 = 0,4679 B_2O_3 = 32,57 %
212 T. BPO_4 liefern theoretisch 70 T. B_2O_3 = 33,01 „
+ 142 T. P_2O_5 = 66,98 „

Zu der salpetersauren Lösung wurde 5 %iges Ammoniummolybdat gesetzt und $^1/_2$ Tag bei ca. 50° stehen gelassen.

Der Niederschlag wurde nach Auswaschen mit einer Mischung aus 100 T. Molybdänflüssigkeit, 20 T. HNO_3 und 80 T. Wasser in möglichst wenig wässerigem Ammoniak gelöst, mit Wasser verdünnt und unter Umrühren mit Magnesiagemisch versetzt. Nach Absetzen des Niederschlages von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia wurde nach 24 stündigem Stehen filtriert und nach dem Glühen als $Mg_2P_2O_7$ gewogen.

Gefunden: 1,5038 $Mg_2P_2O_7$ = 0,9586 P_2O_5 = 66,75 %.

Weitere Versuche, auch mit Salzen der Borsäure quantitative Bestimmungen auszuführen, scheiterten an der mangelnden Widerstandsfähigkeit der zum Glühen verwendeten Platinschalen, welche bei der Operation derartig angegriffen wurden, daß siebartige Durchlöcherung der Platinschale eintrat.

Bestimmung im Quarztiegel an Stelle von Platintiegeln.

0,0219 g Borsäure wurden mit 1,0552 25 %iger Phosphorsäure in einem Quarztiegel, wie solche von der Firma Heraeus, Hanau, aus im elektrischen Ofen geschmolzenem Quarz hergestellt werden, zu Borphosphat umgesetzt.

$$\underset{98}{H_3PO_4} + \underset{62}{B(OH)_3} = \underset{106}{BPO_4} + 3\,\underset{54}{H_2O}$$

I. Wägung nach dem Glühen ergab 0,0787 BPO_4 inkl. des Ueberschusses an Metaphosphat.

$\frac{62\ B(OH)_3}{106\ BPO_4} = \frac{0{,}0219\ B(OH)_3}{X} = 0{,}0374\ BPO_4$ theoretischer Berechnung.

A. 4,5002 Quarztiegelgewicht nach Auskochen mit Salzsäure
— 4,4822 ursprüngliches Gewicht des leeren Tiegels
= 0,0180 BPO_4 als Rückstand
+ 0,0204 BPO_4 im Porzellannutschtiegel
+ 0,0384 BPO_4 als zufälliges Ergebnis nach Auskochen des Quarztiegels mit Salzsäure.

B. Wirklich gefundenes Borphosphat.

4,5051	15,8752
— 4,4822	15,8548
= 0,0229	+ 0,0204. Menge des in dem Porzellannutschtiegel

Ausgewaschen im Quarztiegel

übergespülten $BPO_4 = 0{,}0433$ der gefundenen zu 0,0374 theoretisch berechneter Menge.

Da der Quarztiegel stark angegriffen wurde, wurde von weiteren Versuchen abgesehen.

Schon Guyard[1]) bemühte sich, die Wechselwirkung zwischen Borsäure und Alkali unter Zuhilfenahme eines geeigneten Indikators festzustellen und benutzte hierzu das Haematoxylin. Wie die von Beermann[2]) angestellten Versuche ergeben haben, wird die deutliche Erkennung der Endreaktion jedesmal durch den undeutlichen Farbenumschlag verhindert. C. F. Smith[3]) beschreibt ein Verfahren, wonach Borax durch ein überschüssiges Quantum Mangansulfatlösung von bekanntem Gehalt aus einer mit Alkohol versetzten Lösung als borsaures Manganoxydul zu fällen, und, aus dem Ueberschuß des Mangansulfats nach Eindampfen des Filtrats und Aufnahme des Rückstandes in Wasser, die Borsäure indirekt zu bestimmen ist. Aus der nach Volhard[4]) durch Titration mit Permanganat unter Zusatz eines nicht oxydierbaren Metalloxyduls auszuführenden Bestimmung des Manganoxyduls läßt sich die Borsäure jedoch, wie schon Bodewig[5]) gezeigt hat, nicht genau bestimmen. Die bei der Titration mit Chamaeleonlösung, während des Absitzens der Niederschläge von Mangansuperoxyd und Zinkhydroxyd störend wirkende Zwischenfarbe, läßt sich durch Zurückmessen überschüssig zugesetzter Permanganatlösung mittels Oxalsäure oder auf kolorimetrischem Wege wohl vermeiden, das Resultat wird aber keinesfalls besser.

[1]) Bull. de la soc. chim. Bd. 40, S. 432.
[2]) Inauguraldissertation Erlangen 1898.
[3]) Americ. Chem. Journ. 1882, No. 4.
[4]) Liebigs Ann. 198, 318.
[5]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1884.

Erst der von M. L. Barthe[1]) benutzte Umstand der Verstärkung der Borsäure bei Zusatz mehrwertiger Alkohole ebnete den Weg für die Erreichung heute gebräuchlicher, zuverlässiger, volumetrischer Bestimmungsmethoden. Einmal titrierte er das Alkali der Alkaliborate mit Schwefelsäure, indem er letztere im Ueberschuß zusetzte und die nicht verbrauchten Kubikzentimeter mit Natronlauge zurücktitrierte. Eine zweite Probe versetzte er mit Glyzerin, dann bis zur Sättigung des Alkalis mit Schwefelsäure, und bestimmte die für Phenolphthalein als Indikator titrierbar gewordene Borsäure mit Kalilauge. Statt Phenolphthalein benutzte Barthe einen Auszug aus 2 g franz. Rosenblättern mit 100 Teilen eines Gemisches gleicher Teile Alkohol und Wasser. Beermann gelangte auf titrimetrischem Wege zu nicht brauchbaren Resultaten, weshalb er diese Methode verworfen hat.

Joergensen stellte hierauf eine Reihe Versuche an, indem er teils die Mengenverhältnisse Borsäure, teils die Wassermengen änderte, dagegen in allen Fällen die gleiche Glyzerinmenge (20 ccm) verwendete. Sobald nach Zusatz von Phenolphthalein durch Natronlauge schwachrote Färbung eingetreten war, wurde der durch Glyzerinzusatz wieder entfärbten Flüssigkeit weiterhin so lange Natronlauge zugegeben, bis die wieder eingetretene rötliche Farbe bestehen blieb.

Mit dem Zusatz des Glyzerins tritt eine Aenderung ein in der Weise, daß eine der Borsäure entsprechende Anzahl Kubikzentimeter Natronlauge zugesetzt werden muß, ehe die Färbung wieder zum Vorschein kommt, oder die Bildung von Metaborat stattgefunden hat. Durch Multiplikation der verbrauchten Kubikzentimeter $^n/_{10}$ Natronlauge mit 0.062 erhält man die Zahl für die in der Flüssigkeit enthaltene Menge Borsäure.

Die Eigenschaft der schwachen Borsäure, sich in Verbindung mit mehrwertigen Alkoholen derartig zu verstärken, ist eigentümlich und die Erscheinung einer „Aktivierung". Die aktivierte Borsäure ist nach Kaufmann[2]) nichts als eine esterartige Verbindung der Säure mit dem Alkohol, eine komplexe Borsäure Glyzerinborsäure $(C_3H_5)(OH)O_2$: (BOH). In wässeriger Lösung bildet sich ein Gleichgewichtszustand aus, der sich zu Ungunsten der esterartigen Verbindung verschiebt, wenn die Verdünnung zu- und die Konzentration des Alkohols abnimmt[3]).

Hundeshagen[4]) hat das Verhalten der gewöhnlichen Borsäure und der Borate, sowie der aktivierten Borsäure und ihrer Salze gegen-

[1]) Journ. de pharm. et de chim. 1894 [5], Serie 29, S. 163. Chem.-Ztg. 1894, 18, Rep. 71.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie III, 1901.

[3]) Kahlenberg und Schreiner, Zeitschr. f. phys. Chem. 1896, 20, S. 557.

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. III, 1901.

über Indikatoren studiert. „Merkwürdig ist das Entstehen einer starksauren Flüssigkeit durch Vermischen zweier alkalischer Lösungen, wie z. B. einer mäßig alkalisch gemachten, durch Phenolphthalein gerötеten Glyzerinlösung und einer mit Phenolphthalein gefärbten Boraxlösung, oder das Entstehen einer alkalischen Flüssigkeit durch Vermischen zweier saurer Lösungen, z. B. einer mit Glyzerin sauer gemachten Boraxlösung mit angesäuertem Wasser".

Solche alkalische Reaktion erhält man auch beim Vermischen von sauren Alkalifluoriden mit Borsäure, was sich wohl dadurch erklären läßt, daß die Neigung des Bors zur Bildung von Borfluorwasserstoff außerordentlich groß ist.

Borsäure ist indifferent gegenüber Methylorange, dagegen zeigt sie sich sauer gegenüber Phenolphthalein. Die aktivierte Borsäure und aktivierten Borate verhalten sich gegenüber Methylorange wie freie Alkalien, gegenüber Phenolphthalein dagegen wie Säuren: Mit Vorteil hat daher auch bei der „acidimetrischen" Borsäurebestimmung letzteres bei Zusatz von Glyzerin oder anderen mehrwertigen Alkoholen Anwendung gefunden. Das eigentümliche Verhalten der Borsäure und der Borate, je nach Konzentration und Temperatur verschieden zu dissociieren, hat Beermann wohl auch veranlaßt, anzunehmen, daß von einer quantitativen Borsäurebestimmung auf titrimetrischem Wege abzusehen ist, indem er regelmäßig 5 bis 7% Borsäure zu viel fand.

Barthe[1]) benutzte zur Bestimmung des Alkalis in den Boraten fernerhin die Eigenschaft der Borsäure, aus einer Lösung von jodsaurem Salz in Jodkalium kein Jod frei zu machen, wenn er dagegen der Lösung, einer Mischung von 4 g neutralem jodsaurem Kali und 30 g neutralem Jodkalium in 1 *l*, titrierte Schwefelsäure zufügte, konnte er durch Messen der ausgeschiedenen Jodmenge indirekt einen Schluß ziehen auf den vorhandenen Borsäuregehalt. Es muß auffallen, daß Barthe diese jodometrische Methode zur Bestimmung der Borsäure nicht in Gegenwart von Glyzerin vorgenommen hat, wie L. C. Jones[2]) ein solches Verfahren angibt. An Stelle des Glyzerins hat Jones den mehrwertigen Alkohol, das Mannit gewählt, indem er beobachtet hatte, daß die durch Einwirkung von Mannit auf Borsäure entstehende Säure unter ganz bestimmten Bedingungen aus einem Gemische von Jodkalium und jodsaurem Kalium quantitativ eine Menge Jod abscheidet, welche der in Lösung vorhandenen Menge Metaborsäure äquivalent ist, wenn man annimmt, daß diese letztere auf das Jodid-Jodatgemisch genau wie eine einbasische Mineralsäure einwirkt.

[1]) Journal de pharm. et chim. 1894 [5], Serie 29, 163.

[2]) Amer. Journ. (Silliman) Science 1899, 7, 147. Zeitschr. f. anorg. Chemie 1899, 21, 169.

Mehrfach von mir wiederholte Versuche bestätigten die Daten des Verf., wonach Mannit stärker wirkt als Glyzerin, wie überhaupt mit dem Steigen der Hydroxylgruppen stärker saure Borverbindungen entstehen, denn schon nach $^1/_2$ Stunde wird durch Mannit die doppelte Jodmenge frei wie durch Glyzerin.

Wenn so Borsäure aus dem Gemische von Jodkalium und jodsaurem Kalium, welches zur Zerstörung der überschüssig vorhandenen Mineralsäure dient, in regelmäßiger Weise Jod frei macht, so kann dieselbe durch Jod und dieses durch Natriumthiosulfatlösung gemessen werden.

Bestimmung der Borsäure im Fleisch.

Für den qualitativen Nachweis von Borsäure im Fleisch empfiehlt Schaffer[1]) Fleischstücke von Nußgröße fein zu hacken und mit 20—30 ccm Wasser und einigen Tropfen Salzsäure unter Erwärmen zu schütteln. Der Nachweis ist gegeben durch Rotbraunfärbung in die Lösung eingetauchten Kurkumapapiers nach dem Trocknen. Haefelin[2]) kocht das vom Fett befreite, in kleine Würfel geschnittene Fleisch (10 g) in weiten Reagierzylindern mit einer Mischung von 2 ccm Glyzerin, 4 ccm Alkohol, 4 ccm Wasser und einigen Tropfen Salzsäure 1 Minute lang, filtriert und prüft mit Kurkuma.

Für den quantitativen Nachweis wurden mehrere Proben (jedesmal 5 g) klein gehacktes Fleisch mit bekannten Mengen Borsäure vermengt und nach Zusätzen von je $^1/_2$ g wasserfreier Soda in Platinschalen zunächst auf dem Wasserbade, dann dem Sandbade getrocknet. Hierauf wurde erst über dem Mikrobrenner, später der Gasflamme verkohlt und durch allmählich sich steigerndes Erhitzen verascht. Die durch Auslaugen mit heißem Wasser gewonnenen filtrierten Auszüge wurden nach Pollenske[3]) phosphorsäurefrei gemacht, indem die Filtrate bis zur sauren Reaktion mit Salzsäure und zur Abscheidung der Phosphorsäure so lange tropfenweise mit Eisenchlorid versetzt wurden, bis die Lösungen gelblich gefärbt schienen. Nach vollständigem Verjagen der Kohlensäure durch Erhitzen auf dem Wasserbade wurde Natronlauge zugefügt, um das überschüssige Eisen zu entfernen. Sämtliche Phosphorsäure war jetzt als Ferriphosphat neben Eisenhydroxyd im Niederschlag. Nach Erkalten der Flüssigkeiten wurde filtriert und zu den Einzelbestimmungen aliquote Teile der phosphorsäurefreien Filtrate verwendet. Bestimmt wurde nach Partheil und nach Joergensen.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1897, XXI, 589.

[2]) Jahresb. d. Pharm. 1897, S. 733.

[3]) Arbeiten des kaiserl. Gesundheitsamtes Bd. 17, 1900, 561.

Perforationsmethode nach Partheil.

Die zu extrahierende, salzsauer gemachte Lösung wurde in einen Apparat gebracht, der ein auf einem Destillierkölbchen aufsitzendes, spiralig gewundenes Schlangenrohr darstellt, welch letzteres mit der zu perforierenden Flüssigkeit nur so weit beschickt werden darf, daß diese höchstens bis zu der sich in eine Kugel fortsetzenden Spirale reicht. Nach Zugabe von Aether, dessen Menge für das Kölbchen 20 ccm betragen, und welcher außerdem die Kugel vollständig anfüllen soll, wurde während $1^1/_2$ Tagen (18 Stunden) auf dem Wasserbade erhitzt. Die zu perforierende Flüssigkeit wird hierbei beständig von Aether durchdrungen, dessen Dämpfe sich im oben aufsitzenden Rückflußkühler kondensieren, durch eine innerhalb der Spirale mit dem Destillierkolben in Verbindung stehende Röhre in letzteren herabfallen und durch das flotte Sieden des beständig vorhandenen Aethers im Kölbchen wieder verflüchtigt werden. Da Salpeter- und Schwefelsäure in den Aether mit übergehen würden, ist bei der Borsäureperforation letztere stets nur durch Salzsäure vom Alkali zu trennen. Durch Wechseln des Kölbchens durch ein anderes, gewogenes und ebenso passend angeschliffenes überzeugt man sich gegen Ende der für die Perforation vorgeschriebenen Zeit, ob noch Borsäure extrahiert wird oder nicht. Jetzt bringt man Kölbchen mit Inhalt in einen Exsikkator über Schwefelsäure, saugt den Aether ab und trocknet die zurückbleibende Borsäure bis zur Gewichtskonstanz.

Nach Joergensen hat gleichfalls Entfernung der Phosphorsäure voranzugehen. Die schwache Borsäure reagiert, wie bekannt, neutral gegen Methylorange; bei Anwendung dieses Indikators für die mitvorhandenen stärkeren Säuren, einschließlich der Phosphorsäure tritt dann Umschlag in Gelb schon ein, wenn das erste Molekül Na OH über den Punkt der Verwandlung von Phosphorsäure in Dinatriumphosphat hinaus verbraucht ist. Es würde demnach nach Zusatz des Borsäureindikators Phenolphthalein mehr Borsäure gefunden werden, als wirklich vorhanden ist, weil erst mit der Bildung neutraler Phosphate die störende Zwischenreaktion der Phosphorsäure ausbleibt.

Die Analyse eines zufällig eingesandten Konservierungsmittels führte zu folgendem Resultat:

Wassergehalt . . .	16,6 %,
Org. Substanz . . .	59,0 „,
Salze	25,0 „.

Das weiße Pulver bestand aus arabischem Gummi und enthielt, neben Calcium, Kalium, Magnesium und Natrium, Borsäure.

Die Borsäure wurde nach Partheil bestimmt und zu 30,80 $H_3BO_3 = 17{,}39\%\ B_2O_3$ gefunden.

Borsäurebestimmung in Milch.

Der Nachweis von Borsäure in Milch kann in verschiedener Weise erbracht werden. Jenkins[1]) versetzt 10 ccm Milch mit 7 Tropfen Salzsäure, befeuchtet damit ein Stück empfindliches Kurkumapapier und trocknet auf einem Uhrglase auf dem Wasserbade; die bei Gegenwart von Borsäure entstehende Rotfärbung schlägt bei Ammoniakzusatz in Schwarzblau um. Weil[2]) versetzt umgekehrt im Becherglase 1 ccm konzentrierte Salzsäure mit 10 ccm der borsäurehaltigen Milch, schwenkt um und stellt das Vorhandensein von Borsäure durch die Färbung des eingetauchten Kurkuma- oder mit Kurkuminlösung getränkten Papiers durch Betupfen mit Sodalösung und Trocknen auf einem Uhrglase auf dem Wasserbade fest.

Kretzschmar[3]) schlägt folgendes Verfahren vor:

Abdampfen der Milch auf ein kleines Volumen, Zusatz rauchender Salzsäure und Verdampfen zur Trockne, wobei die entweichenden Dämpfe mit der nicht leuchtenden Bunsenflamme geprüft werden. (Grünfärbung.) Die quantitative Bestimmung von Borsäure in Milch führte ich nach Partheil aus.

Bestimmung der Borsäure in Margarine.

Die Bestimmung in Fetten geschah bis vor kurzem in ähnlicher Weise wie im Fleisch und der Milch, durch vorheriges Veraschen und Auslaugen des Rückstandes. Der hierbei auftretende lästige Geruch wirkte recht störend, sodaß es wünschenswert erschien, ein Verfahren zu kennen, nach welchem diese Manipulation umgangen werden konnte. Beythien[4]) stellte eine Reihe von Versuchen an, um die gesamte vorhandene Borsäure in Fetten (und Margarine) durch einfaches Ausschütteln der geschmolzenen Margarine mit heißem Wasser in Lösung zu bringen. Er verfährt wie folgt:

50 bis 100 g Margarine werden in einem weithalsigen Erlenmeyer abgewogen, mit 50 g heißem Wasser versetzt und nach Verschluß der Flasche mit einem Kautschukstopfen mehrmals kräftig durchgeschüttelt. Sobald teilweise Schichtentrennung stattgefunden hat, filtriert man den noch heißen Inhalt des Kolbens durch ein trockenes Papierfilter und kühlt die meist ziemlich klar durchlaufende, wässerige Lösung auf Zimmertemperatur ab. Ein aliquoter Teil des Filtrats (40 ccm) wird mit $^n/_{10}$ NaOH unter Verwendung von

[1]) Ber. d. landw. Versuchsstation Connecticut 1901, 106.
[2]) Apoth.-Ztg. 1902, 77, 667.
[3]) Vers. deutsch. Naturf. u. Aerzte 1896; Pharm. Ztg. 1896, 659.
[4]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrgs.- u. Genußm. 1902, 16, 764.

Phenolphthalein als Indikator neutralisiert und darauf nach Zusatz von 25 ccm Glyzerin zu Ende titriert. Gleichzeitig wird der Titer der Lauge durch einen unter gleichen Konzentrationsverhältnissen mit bekannten Borsäuremengen angestellten blinden Versuch ermittelt. Für Zwecke der Praxis hinreichend genaue Werte, auch ohne zuvor den Wassergehalt der Margarine zu bestimmen, erhält man, wenn man den Wassergehalt i. D. zu 10% annimmt und demnach die Titration des aliquoten Teiles auf 55 ccm, bezw. 60 (bei Anwendung von 100 g) umrechnet.

Fischer[1]) versetzt Margarine mit der Borsäure und verseift mit wässeriger Lösung von 1,5 g KOH unter Umrühren auf dem Wasserbade zum größten Teile. Dann verdampft er zur Trockne, trocknet den Rückstand, verkohlt und brennt weiß. In der Lösung des Rückstandes in Wasser wird die Borsäure nach Joergensen bestimmt. Phosphate dürfen natürlich nicht anwesend sein.

Partheil[2]) zieht Ausschmelzen, Absitzenlassen, Abkühlen und Abgießen der wässerigen Anteile dem Ausschütteln mit warmem Wasser im Scheidetrichter vor. Er schmilzt 50 g Margarine unter Zusatz von etwa 20 ccm Wasser in einem Becherglase. Nach Absitzen der wässerigen Lösung unter dem geschmolzenen Fett bringt er letzteres zum Erstarren, sticht dann an zwei gegenüberliegenden Punkten der erstarrten Fettschicht mit dem Glasstab Löcher und gießt durch das eine derselben die wässerige Lösung ab. Diese Operationen sind mehrmals zu wiederholen. Die vereinigten Flüssigkeiten macht er alkalisch, dampft ein und verascht. Die in Wasser gelösten Aschenrückstände werden nach dem Uebersättigen mit Salzsäure mit Aether perforiert.

Die Identifizierung der Borsäure durch Extraktion mit Aether ist früher schon von Bellocq[3]) beim Nachweis kleiner Mengen von Borsäure in Mineralwässern angedeutet worden, auch führt B. die Erkennung der Säure in Aether (durch gelindes Erwärmen des letzteren) mit Ammoniak an. Quantitative Resultate sind bei B. nicht angeführt, sicherlich würden sie den nach dem Partheilschen Verfahren erreichbaren weit nachstehen, da B. keinen derartigen Apparat beschreibt, vielmehr zur Bestimmung der Borsäure die zur Aufnahme derselben verwendete Salzsäure abraucht. Daß zur quantitativen Ausfällung mit Ammoniak dieses gasförmig zugeführt werden muß, sei nur nebenbei bemerkt.

---

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrgs.- u. Genußm. 1900, S., 20.
[2]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrgs.- u. Genußm. 1902, XXI, 1052.
[3]) Monit. de la Pharmacie 1896, 33.

Hebebrand[1]) schmilzt 20 g der Probe in einem Becherglas und schüttelt im Schütteltrichter dreimal mit heißem Wasser aus. Die trübe, wässerige Lösung wird in einem 300 ccm haltigen Kolben nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt und filtriert.

Vom Filtrat werden 150 ccm nach Zusatz von möglichst wenig Sodalösung eingedampft. Die nach starkem Glühen erhaltene kohlenfreie Asche wird mit 5 ccm schwach angesäuertem (0,5 ccm Salzsäure) Wasser behandelt, die Lösung in ein Reagensglas gegeben und die Platinschale mit 15 ccm Alkohol nachgespült. Der alkoholisch-wässerigen Lösung werden darauf 15 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) hinzugefügt und zu der durch Wasser abgekühlten Mischung genau 0,2 ccm einer 0,1%igen Kurkuminlösung gegeben. Nach dem Umschütteln und etwa halbstündigem Stehenlassen vergleicht man die eingetretene Färbung, welche je nach der Menge der Borsäure schwach bräunlich bis schön rosarot ist, mit einer Farbenskala, welche man sich in derselben Weise unter genauer Einhaltung der gleichen Bedingungen und unter Verwendung bestimmter Mengen einer 1%igen Borsäurelösung hergestellt hat. Die Färbung borsäurefreier Mischungen von Alkohol, Salzsäure und Kurkumin ist grünlich gelb. Die Gegenwart von 0,1 mg Borsäure macht sich schon durch eine schwach bräunliche Färbung bemerkbar, während 10 mg Borsäure eine schön rosarote Färbung hervorrufen. Am stärksten sind die Unterschiede in der Färbung bei Mengen zwischen 1 und 5 mg. 1 mg Borsäure mehr oder weniger in der Lösung bedingt eine deutlich in die Augen fallende Aenderung im Farbenton. Die Ausscheidung von Kochsalz und anderen Salzen aus dem Salzsäure-Alkoholgemisch setzt sich bald zu Boden und stört die Reaktion nicht.

Zur Vergleichung der Farbentöne benutzt Hebebrand[2]) sinnreich konstruierte Röhrchen, deren nach unten senkrecht erweiterter, flaschenförmig abgeschnürter Rauminhalt von 5 ccm die salzsaure Lösung der borsäurehaltigen Substanz enthält, während das schräg nach oben sich fortsetzende Zylinderglas die Marken 20 und 35 = je 15 ccm enthält; die Mündung wird durch einen eingeriebenen Glasstopfen verschlossen. Nach Zusatz von 15 ccm absolutem Alkohol und 15 ccm höchst konzentrierter HCl kühlt er ab, setzt 0,2 ccm alkoholischer Kurkuminlösung zu, schüttelt um und beobachtet die nach $^3/_4$stündigem Stehen an dunklem Orte eingetretene Färbung durch Aufstellen des in einem Holzfuße stehenden Apparates auf einer weißen Papierunterlage. In selbst hergestellten Gemischen von Borsäure mit Wurst, Margarine

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrgs.- u. Genußm. 1902, II, S. 57.
[2]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrgs.- u. Genußm. 1902, 5, 721.

und Milch fand Hebebrand in den meisten Fällen die angewandte Borsäure wieder.

Beim Vergleich der erwähnten Methoden kommen für die praktischen Bedürfnisse des Nahrungsmittelchemikers nur die Verfahren nach Joergensen, Partheil und Hebebrand in Frage, wobei dem Joergensen'schen schon aus dem Grunde der Vorzug gebührt, weil die Methode keinen Apparat beansprucht, wie solcher bei dem Partheil-Rose'schen Verfahren notwendig ist.

Für gerichtliche Fälle hat das Partheil'sche Verfahren den Umstand voraus, daß die vorhandene Borsäure in Streitfällen der gefundenen Menge nach rein vorgelegt werden kann, was die anderen Verfahren nicht bieten.

Hebebrand's kolorimetrischer Nachweis ist originell, bezüglich des quantitativen Verhältnisses wird er sich aber nicht überall Freunde erwerben, da reichlich Beobachtung dazu gehört, die gleichen Mengen, wie sie chemisch analytisch gefunden sind, auch kolorimetrisch zu bestimmen.

Wenngleich die Ansichten der Chemiker in Bezug auf das Verfahren nach Gooch geteilt sind, liefert dasselbe bei der wissenschaftlichen Untersuchung anorganischer Stoffe außerordentlich genaue Werte, für Nahrungsmittelanalysen dagegen ist es zu umständlich. Leider muß ich bekennen, daß auch die von mir ausgearbeitete Methode der Bestimmung als Borphosphat das gleiche Schicksal teilt.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

164. Zur Kenntnis der Rhamnoside.

Von Ernst Schmidt.

(Eingegangen den 10. I. 1904.)

Als Rhamnoside pflegt man kohlenstoffreiche Pflanzenstoffe zusammenzufassen, welche bei der hydrolytischen Spaltung in kohlenstoffärmere Verbindungen und in Rhamnose: $C_6H_{12}O_5 + H_2O$ (Isodulcit) zerfallen. Die Zahl dieser, als Rhamnoseäther aufzufassenden Pflanzenstoffe, ist nach dem derzeitigen Standpunkte unserer Kenntnisse, namentlich im Vergleich zu derjenigen der als Glykoseäther anzusprechenden Glykoside, nur eine kleine. Es zählen hierzu: das in der Rinde von *Quercus tinctoria* enthaltene Quercitrin: $C_{21}H_{22}O_{11}$,

Rhamnose und Quercetin: $C_{15}H_{10}O_7$, liefernd; das in der Wurzel von *Baptisia tinctoria* vorkommende Baptisin: $C_{26}H_{32}O_{14}$, nach K. Gorter Rhamnose und Baptigenin: $C_{14}H_{12}O_6$, gebend; das süßschmeckende Glycyphyllin: $C_{21}H_{24}O_9$, der Blätter und Stengel von *Smilax glycyphylla*, nach Wright und Rennie Rhamnose und Phloretin liefernd; das Fustin: $C_{36}H_{26}O_{14}$, des Fisetholzes, nach Perkin Rhamnose und Fisetin: $C_{15}H_{10}O_6$, gebend; das Frangulin: $C_{21}H_{20}O_9$, der Faulbaumrinde, Rhamnose und Emodin: $C_{15}H_{10}O_5$, liefernd; das Datiscin: $C_{21}H_{24}O_{11}$, der Wurzel von *Datisca cannabina*, in Datiscetin: $C_{15}H_{12}O_6$, und Rhamnose zerfallend; das Ouabaïn: $C_{30}H_{46}O_{12}$, des Ouabaioholzes, nach Arnaud Rhamnose und ein Harz $C_{24}H_{36}O_8$ liefernd.

Als den Rhamnosiden nahestehende Verbindungen sind die Rhamno-Glykoside zu bezeichnen, welche bei der hydrolytischen Spaltung gleichzeitig Rhamnose und Glykose liefern. Zu dieser Körperklasse zählte bis vor kurzem nur das in den Orangenschalen und in anderem pflanzlichen Material vorkommende Hesperidin und Isohesperidin (C. Tanret). In der jüngsten Zeit (1903) ist dieser Körperklasse noch das Globulariacitrin (s. Rutin) durch R. Tiemann eingefügt worden. Ob indessen das Rutin, das Sophorin, das Cappern-Rutin, das Viola-Quercitrin, das Thujin, das Naringin und andere Pflanzenstoffe ebenfalls als Rhamno-Glykoside anzusprechen sind, war bisher zweifelhaft.

Als ein Rhamno-Galaktosid würde das Xanthorhamnin zu bezeichnen sein, da dasselbe nach Ch. u. G. Tanret bei der Hydrolyse, neben Quercetin, Rhamnose und Galaktose liefert, endlich als ein Rhamno-Mannosid das Strophanthin, welches nach F. Feist bei der Spaltung in Strophanthidin, Rhamnose, Mannose und Methylalkohol als Endprodukte zerfällt.

Die bei der Hydrolyse des Xanthorhamnins und des Strophanthins auftretende Rhamnose ist jedoch kein primäres Spaltungsprodukt, sondern wird erst durch weiteren Zerfall der primär gebildeten Rhamninose: $C_{18}H_{32}O_{14}$, bezw. des Strophanthobiose-Methyläthers: $C_{13}H_{24}O_{10}$, erzeugt. Ob bei den Rhamnoglykosiden bezüglich des Auftretens der Rhamnose ähnliche Spaltungsverhältnisse vorliegen, muß zunächst dahingestellt bleiben. Die bezüglichen Untersuchungen, welche ich bei einigen dieser Verbindungen, unter Benutzung von frischem pflanzlichen Material, in dieser Richtung angestellt habe, sind bisher noch nicht zum Abschluß gediehen. Ich hoffe hierüber später berichten zu können.

Bei den spärlichen Kenntnissen, welche wir bisher von der Gruppe der „Rhamno-Saccharide", mit welchem Namen die Rhamno-

Glykoside, die Rhamno-Galaktoside, die Rhamno-Mannoside und verwandte Verbindungen zusammengefaßt sein mögen, besitzen, habe ich mich in den letzten Jahren, im Verein mit Herrn N. Waliaschko und Herrn H. Brauns mit der Untersuchung einiger Pflanzenstoffe beschäftigt, welche nach den vorliegenden Literaturangaben zu der einen oder anderen Art dieser Körperklasse zu gehören schienen. Wir haben zunächst das Rutin, das Sophorin, das Cappern-Rutin, das Robinin, das Viola-Quercitrin und das Buchweizen-Rutin in den Bereich der Untersuchung gezogen. Die bei dem Studium dieser Pflanzenstoffe, welche sich nach der Natur ihrer nichtzuckerartigen Spaltungsprodukte auch als „Flavonderivate“ *) ansprechen lassen, erzielten Resultate sollen nach und nach in dieser Zeitschrift niedergelegt werden.

I. Rutin.

Das Vorkommen des mit dem Namen „Rutin“ bezeichneten, bisweilen auch mit dem Sophorin, dem Cappern-Rutin (s. unten) und dem Viola-Quercitrin identifizierten Rhamnoglykosides scheint sich nach den vorliegenden Literaturangaben nicht auf die Gartenraute, *Ruta graveolens,* zu beschränken. Dasselbe soll nach Rochleder[1]) auch in den Blüten von *Aesculus Hippocastanum,* nach Schunck[2]) in dem Kraute von *Polygonum Fagopyrum,* nach R. Wagner[3]) in dem Hopfen, nach Bolley[4]) in den Früchten von *Hippophaë rhamnoides,* nach Filhol[5]) in vielen Blumen, z. B. den Rosen, nach Stein[6]) in den Blüten von *Cornus mascula* und in der Haut von *Agaricus ochreaceus,* sowie mit Wahrscheinlichkeit in den Blüten von *Leucojum vernum* und von *Acer speudo-Platanus* enthalten sein. Ob diese, als Rutin angesprochenen Pflanzenstoffe jedoch tatsächlich sämtlich identisch sind, muß z. Z. sehr zweifelhaft erscheinen. Bei der überwiegenden Mehrzahl dieser vermeintlichen Rutinvorkommnisse dürfte es sich nicht um wirkliches Rutin, sondern vielmehr um Quercitrin handeln, welches in früherer Zeit irrtümlicherweise vielfach mit dem Rutin identifiziert

---

*) Das Flavon: $C_{15}H_{10}O_2$ oder $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} O - C\cdot C_6H_5 \\ \| \\ CO - CH \end{matrix}\right.$ bildet nach Kostanecki die Grundsubstanz des Chrysins, sowie des Quercitrins, Fisetins, Apigenins und anderer, gelb gefärbter Verbindungen, welche bei der Spaltung von Rhamnosiden und verwandten Stoffen auftreten.

1) Chem. Centralbl. 1859, 166.

2) Ibidem 911.

3) Ibidem 892.

4) Ibidem 1861, 889.

5) Jahresb. d. Chem. 1863, 594.

6) Journ. f. prakt. Chem. 85, 352.

wurde. Für die Untersuchungen, welche Herr Waliaschko ausführte, kam von diesen Rutinen verschiedenen Ursprungs zunächst nur das am leichtesten zugängliche typische Rutin der Gartenraute in Betracht.

Mit der Untersuchung der Bestandteile letzterer Pflanze haben sich gleichzeitig und unabhängig von einander zuerst Apotheker Fr. Kümmell in Corbach[1]) und Apotheker A. Weiß in Nürnberg[2]) beschäftigt. Von diesen beiden Fachgenossen gelang es jedoch nur Weiß, das in der Gartenraute enthaltene Rutin in annähernd reinem Zustande zu isolieren. Etwas eingehender hat dann erst A. Bornträger[3]) im Jahre 1845 diesen von ihm als „Rutinsäure" bezeichneten Pflanzenstoff studiert und dabei sowohl das Rutin selbst, als auch dessen Bleisalz der Analyse unterzogen.

Die Aufklärung der chemischen Natur des Rutins blieb jedoch erst den Arbeiten von C. Zwenger und F. Dronke[4]) vorbehalten, welche darlegten, daß dasselbe durch verdünnte Säuren in Quercetin und Zucker zerlegt werden kann. Welcher Art dieser Zucker ist, geht allerdings aus den Untersuchungen dieser beiden Forscher nicht hervor, wohl aber wird in dieser Arbeit die Verschiedenheit von Rutin und Quercitrin ausdrücklich hervorgehoben und damit die entgegengesetzte Ansicht von Hlasiwetz[5]) widerlegt.

Die Versuche von P. Foerster[5]), welche im Jahre 1882 zur Publikation gelangten, haben die Kenntnis des Rutins nur wenig erweitert, da dieselben nur von neuem die Spaltbarkeit des Rutins in Quercetin und Zucker darlegten, ohne jedoch diesen Zucker, der zwar als Isodulcit in Rechnung gezogen wird, im krystallisierten Zustande zu kennzeichnen. E. Schunck[7]), welcher das Rutin aus Buchweizen darstellte, wies ebenfalls auf die Verschiedenheit dieser Verbindung von dem Quercitrin hin. Dem bei 100° getrockneten Rutin erteilte er die Formel $C_{42}H_{50}O_{25}$; der Zerfall desselben durch verdünnte Säuren in Quercetin: $C_{24}H_{26}O_{11}$ (?), und in Isodulcit: $C_6H_{14}O_6$, soll sich im Sinne folgender Gleichung:

$$C_{42}H_{50}O_{11} + 4H_2O = C_{24}H_{26}O_{11} + 3C_6H_{14}O_6$$

vollziehen.

Zu wesentlich anderen Resultaten als die vorstehend genannten Autoren gelangte F. Wischo[8]) bei der Untersuchung des Rutins,

[1]) Dieses Archiv 1842, III, 166.
[2]) Pharm. Centralbl. 1842, 903.
[3]) Annal. d. Chem. 53, 385.
[4]) Annal. d. Chem. 123, 145.
[5]) Annal. d. Chem. 96, 124.
[6]) Ber. d. chem. Ges. 15, 204.
[7]) Ber. d. chem. Ges. 21, Ref. 299.
[8]) Chem. Centralbl. 1896, II, 591.

indem er dasselbe trotz der entgegengesetzten Beobachtungen von Zwenger und Dronke, sowie von Schunck noch als ein Isomeres des Quercitrins anspricht, welches nach seiner Meinung nur in Isoquercetin und Isodulcit spaltbar ist. Als Formel wird für das Rutin in dieser, manches sonderbare enthaltenden Arbeit $C_{36}H_{38}O_{20} + 3H_2O$ acceptiert, ein Ausdruck, durch welchen früher durch Herzig die Zusammensetzung des Quercitrins interpretiert wurde, der jedoch bereits im Jahre 1893 [1]) durch diesen Forscher endgültig in $C_{21}H_{22}O_{12}$ (bei 100°) umgewandelt ist.

Schließlich sei noch eine Angabe von A. G. Perkin[2]) erwähnt, nach welcher dem Kaliumsalz des Rutins die Formel $C_{27}H_{31}KO_{16}$ zukommen soll.

In Erwägung der Widersprüche, welche in der Literatur, wie aus vorstehendem erhellt, über die Zusammensetzung und über die Art der Spaltung des Rutins vorliegen, mußte es, um die Frage zu entscheiden, ob die verschiedenen als „Rutin" bezeichneten Pflanzenstoffe wirklich identisch sind, in erster Linie angezeigt erscheinen, das typische Rutin der Gartenraute einer erneuten sorgfältigen Untersuchung zu unterwerfen. Hierbei war einesteils zu ermitteln, ob das als hydrolytisches Spaltungsprodukt des Rutins und des Quercitrins auftretende Flavonderivat (Quercetin) das gleiche ist, anderenteils festzustellen, welcher Art die Zucker sind, die neben dem Quercetin gebildet werden. Weiter mußte es von Interesse sein, auch durch quantitative Bestimmung der Rutinspaltungsprodukte die Molekularformel dieser Verbindung sicher zu stellen. Die Lösung dieser Aufgaben hat auf meine Veranlassung Herr N. Waliaschko übernommen; die Resultate der mit großer Sorgfalt und mit viel Geduld durchgeführten Untersuchung sind in der nachstehenden Abhandlung niedergelegt.

Es ergab sich folgendes:

1. Dem Rutin der Gartenraute kommt nach dem Trocknen im Wassertrockenschranke die Formel $C_{27}H_{30}O_{16} + 2H_2O$ zu; die 2 Mol. Wasser entweichen bei 110° C., sowie bei längerer Aufbewahrung über Schwefelsäure im Vakuum, wie ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe.

0,350 g lufttrockenen Rutins verloren innerhalb von 4 Wochen im Vakuum 0,0261 g an Gewicht = 7,46 %.

Da der Wassergehalt des lufttrockenen Rutins, infolge von Verwitterung, ein etwas schwankender ist, so habe ich für die weiteren Be-

---

[1]) Monatsh. f. Chem. 14, 55.

[2]) Chem. Centralbl. 1899, I, 879.

stimmungen Rutin benutzt, welches zunächst im Wassertrockenschranke bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden war. Hierbei ergaben sich folgende Werte:

1. 0,3434 g verloren noch 0,0196 g H_2O.
2. 0,2215 „ „ „ 0,0119 „ „
3. 0,1907 „ „ „ 0,0152 „ „

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{27}H_{30}O_{16} + 2H_2O$:
H_2O	5,71	5,40	5,52	5,58.

Beim Stehen an der Luft nahm das im Vakuum getrocknete Rutin innerhalb von 24 Stunden das Gewicht wieder an, welches es ursprünglich im lufttrockenen Zustande besessen hatte. Bei 2. war das Gewicht sogar noch um 2 mg höher.

Die Analyse des im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Rutins ergab:

Gefunden:	Berechnet für $C_{27}H_{30}O_{16}$:
C 52,81	53,11
H 5,10	4,95.

2. Das bei der hydrolytischen Spaltung des Rutins gebildete Quercetin ist identisch mit dem aus Quercitrin erhältlichen Produkte, wie der direkte Vergleich dieser beiden Flavonderivate, sowie der ihrer Acetylverbindungen, ihrer Aethyl- und Aethyl-Acetylderivate einwandfrei lehrte.

3. Die neben Quercetin bei der hydrolytischen Spaltung des Rutins auftretenden Zuckerarten bestehen aus Rhamnose und Glykose.

4. Die Spaltungsgleichung des Rutins ist zu formulieren:

$$\underset{\text{Rutin}}{C_{27}H_{30}O_{16}} + 3H_2O = \underset{\text{Quercetin}}{C_{15}H_{10}O_7} + \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{Glykose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Die Richtigkeit dieser Gleichung ergibt sich aus den Daten, welche bei der quantitativen Bestimmung des Quercetins und der Rhamnose (durch Ueberführung in Methylfurfurol) ermittelt wurden:

0,9279 g wasserfreies Rutin wurden mit Salzsäure nach den Angaben von Waliaschko (s. nachstehende Arbeit) der Destillation unterworfen, jedoch mit der Abänderung, daß dieselbe nicht im Asbestluftbade, sondern auf einem Babo'schen Siedebleche zur Ausführung gelangte. Es resultierten hierbei 0,1384 g Phloroglucid.

Gefunden:	Berechnet für $C_{27}H_{30}O_{16}$:
$C_6H_{14}O_6$ 28,76	29,84.

In der jüngsten Zeit[1]) ist von R. Tiemann ein Rhamnoglykosid, das Globulariacitrin, als ein Bestandteil der Blätter von *Globularia*

[1]) Dieses Archiv 1903, 297.

Alypum beschrieben worden, welches in den Eigenschaften und in der Art der Spaltungsprodukte: Quercetin, Rhamnose und Glykose, an das Rutin erinnert. Die Spaltung des Globulariacitrins wird durch Tiemann durch folgende Gleichung interpretiert:

$$C_{27}H_{30}O_{16} + 2H_2O = C_{15}H_{10}O_7 + C_6H_{12}O_5 + C_6H_{12}O_6.$$

Ob das Globulariacitrin zu dem Rutin in direkter Beziehung steht, wie es nach den vorliegenden Angaben den Anschein hat, oder vielleicht sogar damit zu identifizieren ist, muß ich dahingestellt sein lassen.

II. Sophorin.

Das Sophorin ist als ein neues Farbmaterial aus China zuerst von W. Stein[1]) aus den chinesischen Gelbbeeren, den Blütenknospen von *Sophora japonica* isoliert und nach seinen Reaktionen mit dem Rutin der Gartenraute identifiziert worden. In einer späteren Arbeit[2]), in welcher das nach Ansicht dieses Forschers noch in vielen anderen Pflanzen vorkommende Sophorin mit dem Namen „Pflanzengelb", „Phytomelin", bezw. kurz „Melin" belegt wird, wird alsdann die Verschiedenheit desselben von dem Quercitrin durch vergleichende Analysen und Reaktionen dargetan.

Die Verschiedenheit des Sophorins von dem Quercitrin hat später durch P. Foerster[3]) zwar eine Bestätigung gefunden, jedoch wendet sich dieser Forscher gegen die Angabe von Stein, daß das Spaltungsprodukt des Sophorins, das Sophoretin, mit dem des Quercitrins, dem Quercetin, identisch sei. Ueber die Natur der Zuckerarten, welche bei der Hydrolyse des Sophorins, neben Sophoretin (Meletin), gebildet werden, finden sich in der Arbeit von Stein keine Angaben. Nach Foerster charakterisiert sich der Sophorinzucker in seiner elementaren Zusammensetzung, in den optischen Eigenschaften, in dem Schmelzpunkte, in der Gärungsunfähigkeit und in den sonstigen Eigenschaften als Isodulcit.

R. Wachs[4]), welcher sich im Jahre 1893 mit einer erneuten Untersuchung des Sophorins beschäftigte, beobachtete ebenfalls, daß der krystallisierte Sophorinzucker bis auf die Krystallform sehr gut mit dem Isodulcit übereinstimmt, gleichzeitig konstatierte er jedoch, daß außer diesem Zucker noch ein zweiter, durch Hefe vergärbarer, bei der Spaltung des Sophorins auftritt. Obschon letzterer Zucker sonst in keiner Weise mit dem Traubenzucker identifiziert wurde,

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 58 (1853), 399.
[2]) Ibidem 85 (1862), 351.
[3]) Ber. d. chem. Ges. 15 (1882), 215.
[4]) Inauguraldissertation Dorpat.

formuliert Wachs doch die Spaltung des Sophorins durch folgende Gleichung:

$$\underset{\text{Sophorin}}{C_{27}H_{30}O_{16}} + 3H_2O = \underset{\text{Sophoretin}}{C_{15}H_{10}O_7} + \underset{\text{Isodulcit}}{C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{Traubenzucker.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Ueber die Beziehungen des Sophoretins zum Quercetin gibt die Arbeit von Wachs keine bündige Auskunft.

Nachdem das Rutin der Gartenraute durch Herrn N. Waliaschko sowohl als solches, als auch in seinen Spaltungsprodukten eingehend gekennzeichnet war, erschien es nicht ohne Interesse, das Gleiche auch bei dem Sophorin zur Ausführung zu bringen, um zugleich die Frage zu entscheiden, in welcher Beziehung diese beiden, offenbar mit einander verwandten Pflanzenstoffe zu einander stehen. Dieser Aufgabe hat sich Herr H. Brauns[1]) auf meine Veranlassung in dankenswerter Weise unterzogen und dabei folgendes festgestellt:

1. Das im Wassertrockenschranke getrocknete Sophorin entspricht der Formel $C_{27}H_{30}O_{16} + 2H_2O$; die unter diesen Bedingungen restierenden 2 Mol. Krystallwasser werden bei 110°, sowie, wie ich mich durch besondere Versuche überzeugte, auch bei langer Aufbewahrung über Schwefelsäure im Vakuum abgegeben:

0,4007 g lufttrockenen Sophorins verloren innerhalb von 4 Wochen im Vakuum 0,0291 g = 7,25 % an Gewicht.

Da der Wassergehalt des Sophorins im lufttrockenen Zustande, ebenso wie bei dem Rutin, ein etwas schwankender ist, so habe ich für die weiteren Wasserbestimmungen Sophorin angewendet, welches zuvor im Wassertrockenschranke bis zur Gewichtskonstanz getrocknet war. Es ergaben sich hierbei folgende Werte:

1. 0,4008 g verloren noch 0,0235 g H_2O.
2. 0,2577 „ „ „ 0,0145 „ „

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{27}H_{30}O_{16} + 2H_2O$:
H_2O	5,85	5,63	5,58.

Beim Stehen an der Luft nahm auch das im Vakuum getrocknete Sophorin innerhalb von 24 Stunden das ursprüngliche Gewicht (lufttrocken) wieder an.

Die Analyse des im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Sophorins ergab:

Gefunden:		Berechnet für $C_{27}H_{30}O_{16}$:
C	52,79	53,11
H	5,15	4,95.

[1]) Inauguraldissertation Marburg 1903.

2. Das bei der Hydrolyse des Sophorins auftretende Sophoretin, $C_{15}H_{10}O_7$, ist identisch mit dem bei der Spaltung des Quercitrins und Rutins auftretenden Quercetin.

3. Neben Quercetin liefert das Sophorin als Spaltungsprodukte Rhamnose und Glykose. Die Rhamnose wurde als solche im krystallisierten Zustande, die Glykose in Gestalt ihrer charakteristischen Chlornatriumverbindung isoliert. Beide Produkte wurden durch die Analyse, die Krystallform, das Drehungsvermögen und den Schmelzpunkt mit den entsprechenden Verbindungen anderer Provenienz identifiziert.

4. Die hydrolytische Spaltung des Sophorins gelangt durch die bereits von Wachs (l. c.) acceptierte Gleichung:

$$\underset{\text{Sophorin}}{C_{27}H_{30}O_{16}} + 3H_2O = \underset{\text{Quercetin}}{C_{15}H_{10}O_7} + \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{Glykose}}{C_6H_{12}O_6}$$

zum Ausdruck. Die Richtigkeit dieser Gleichung ergab sich durch direkte quantitative Bestimmung des gebildeten Quercetins und durch indirekte Bestimmung der Rhamnose durch Ueberführung in Methylfurfurol.

5. Sophorin und Rutin sind identisch, wie der direkte Vergleich lehrte.

III. Cappern-Rutin.

Rochleder und Hlasiwetz[1]) isolierten im Jahre 1852 aus den Blütenknospen von *Capparis spinosa* einen gelb gefärbten Körper von schwach säureartigem Charakter, welchen sie nach seinen Eigenschaften und Reaktionen mit dem von Weiß[2]) aus der Gartenraute dargestellten Rutin (Rutinsäure) identifizierten. Bei einer vergleichenden Untersuchung, welche Hlasiwetz[3]) 3 Jahre später über das aus Cappern dargestellte Rutin und das Quercitrin ausführte, glaubte dieser Forscher die Identität auch dieser beiden Pflanzenstoffe experimentell bewiesen zu haben.

Zwenger und Dronke[4]), welche sowohl das Rutin der Gartenraute, als auch das der Cappern einem erneuten Studium unterzogen, fanden hierbei, daß diese Rutine verschiedenen Ursprungs zwar identisch sind, sich aber bestimmt von dem Quercitrin und Robinin unterscheiden.

Die Untersuchungen, welche P. Foerster[5]) 1882 über das Cappern-Rutin ausführte, lassen diese Identitätsfrage unerörtert, sie machen es nur wahrscheinlich, daß der bei der Hydrolyse des Cappern-

[1]) Annal. d. Chem. 82, 197.
[2]) Pharm. Centralbl. 1842, 903.
[3]) Ibidem 96, 123.
[4]) Ibidem 123, 151.
[5]) Ber. d. chem. Ges. 15, 217.

Rutins gebildete, von den früheren Beobachtern nicht näher charakterisierte Zucker nach der Krystallform und dem Schmelzpunkt als Isodulcit anzusprechen ist. R. Wachs[1]) erhielt bei der Untersuchung des Cappern-Rutins diesen Zucker nur in sehr geringer Menge, immerhin konnte er, entgegen den Angaben von Zwenger und Dronke (l. c.) konstatieren, daß derselbe durch Hefe in Gärung versetzt werden kann. Dem Cappern-Quercetin erteilt Wachs die Formel $C_{15}H_{12}O_7$, wogegen er das Quercetin anderen Ursprungs durch die Formel $C_{15}H_{10}O_7$ zum Ausdruck bringt. Die Spaltung des Cappern-Rutins wird durch Wachs, obschon er nicht in der Lage war, die betreffenden Zucker zu identifizieren, in folgender Weise interpretiert:

$$C_{27}H_{32}O_{16} + 3H_2O = C_{15}H_{12}O_7 + C_6H_{14}O_6 + C_6H_{12}O_6.$$

Die Literaturangaben, welche über die Beziehungen des Cappern-Rutins zu anderen Flavonderivaten, sowie über die Natur seiner Spaltungsprodukte bisher vorliegen, lassen somit, ebenso wie bei dem Rutin der Gartenraute und bei dem Sophorin, vieles zu wünschen übrig. Eine erneute Untersuchung schien daher im Anschluß an die des typischen Rutins der Gartenraute und des Sophorins auch hier angezeigt zu sein. Herr H. Brauns, welcher sich auch dieser Aufgabe auf meine Veranlassung unterzogen hat, konnte hierbei folgendes konstatieren:

1. Das im Wassertrockenschranke getrocknete Cappern-Rutin entspricht ebenfalls der Formel $C_{27}H_{30}O_{16} + 2H_2O$; die unter diesen Bedingungen restierenden 2 Mol. Krystallwasser werden bei 110°, sowie, wie ich mich durch besondere Versuche überzeugte, auch bei langer Aufbewahrung über Schwefelsäure im Vakuum abgegeben:

0,4310 g lufttrockenen Cappern-Rutins verloren innerhalb von 4 Wochen im Vakuum 0,0332 g = 7,7 % an Gewicht.

Da auch das lufttrockene Cappern-Rutin in seinem Wassergehalte etwas schwankend ist, so habe ich auch hier für die weiteren Wasserbestimmungen Cappern-Rutin angewendet, welches zuvor im Wassertrockenschranke bis zur Gewichtskonstanz getrocknet war. Bei weiterem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure verloren

1. 0,4212 g noch an Gewicht 0,0245 g.
2. 0,1885 „ „ „ „ 0,0104 „

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{27}H_{30}O_{16} + 2H_2O$:
H_2O	5,81	5,52	5,58.

Beim Stehen an der Luft nahm auch das Cappern-Rutin innerhalb von 24 Stunden das verlorene Wasser wieder vollständig auf.

Die Analyse des über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Cappern-Rutins ergab:

[1]) Inauguraldissertation Dorpat 1893.

Gefunden:	Berechnet für $C_{27}H_{30}O_{16}$:
C 52,89	53,11
H 5,16	4,95.

2. Das bei der Hydrolyse des Cappern-Rutins auftretende Quercetin ist identisch mit dem, welches bei der Spaltung des Quercitrins, Rutins und Sophorins resultiert.

3. Neben Quercetin liefert das Cappern-Rutin bei der Spaltung Rhamnose und Glykose. Beide Verbindungen wurden in derselben Weise identifiziert, wie es für die Spaltungsprodukte des Sophorins geschah (s. oben).

4. Die hydrolytische Spaltung des Cappern-Rutins gelangt durch die Gleichung

$$\underset{\text{Cappern-Rutin}}{C_{27}H_{30}O_{16}} + 3\,H_2O = \underset{\text{Quercetin}}{C_{15}H_{10}O_7} + \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{Glykose}}{C_6H_{12}O_6}$$

zum Ausdruck.

Was die Beziehungen des Cappern-Rutins zu dem Rutin der Gartenraute anbetrifft, so zeigen beide Rhamnoglykoside weder in der Zusammensetzung, noch in der Art der hydrolytischen Spaltung eine Verschiedenheit. Das gleiche ist der Fall in dem Aeußeren, den Löslichkeitsverhältnissen und in den Reaktionen. Auch in der Art der Wasserabgabe und Wiederaufnahme an der Luft sind keine bemerkenswerten Unterschiede zu konstatieren. Nur beim Erhitzen macht sich eine kleine Differenz bemerkbar. Während das Rutin anfängt bei 185° zusammenzusintern, um dann bei 188—190° zu einer gelben, zähen Flüssigkeit zu schmelzen, sintert das Cappern-Rutin bereits gegen 175° zusammen. Auch bei vielmaligem Umkrystallisieren aus verschiedenartigen Lösungsmitteln blieb diese kleine Differenz bestehen. Beide Verbindungen wurden hierbei neben einander unter möglichst gleichartigen Bedingungen im Kapillarrohre im Schwefelsäurebade erhitzt.

IV. Robinin.

Ueber die Darstellung, die Eigenschaften und die Spaltungsprodukte des Robinins, einer in den Blüten von *Robinia pseudacacia* vorkommenden Verbindung, lagen bis vor kurzem nur Angaben von C. Zwenger und F. Dronke[1]) in der Literatur vor. Nach den Untersuchungen dieser Forscher gelangte die Zusammensetzung des Robinins durch die Formel $C_{25}H_{30}O_{16} + 5^1/_2\,H_2O$ zum Ausdruck, und wird dasselbe durch verdünnte Schwefelsäure in Quercetin und Zucker im Sinne der Gleichung:

$$C_{25}H_{30}O_{16} + 2\,H_2O = C_{13}H_{10}O_6 + 2\,C_6H_{12}O_6$$

[1]) Annal. d. Chem. 1861, Sppl. I, 257.

gespalten. Der hierbei neben Quercetin gebildete Zucker konnte jedoch von Zwenger und Dronke nicht im krystallisierten Zustande erhalten und infolgedessen nicht näher charakterisiert werden. Auffallenderweise soll jedoch derselbe bei der Oxydation mit Salpetersäure, neben Spuren von Oxalsäure, Pikrinsäure liefern. Diese zunächst befremdende Beobachtung dürfte eine Erklärung durch die Resultate finden, welche Herr N. Waliaschko bei der Untersuchung der Zuckerarten erhielt, die bei der Hydrolyse des Rutins unter den gleichen Versuchsbedingungen gebildet werden (s. dort). Da Zwenger und Dronke auf die große Aehnlichkeit hinweisen, die zwischen dem Robinin, dem Rutin, dem Sophorin, dem Cappern-Rutin und anderen Quercetin liefernden Pflanzenstoffen obwaltet, schien es mir im Anschluß an die Untersuchungen dieser Stoffe von Interesse zu sein, auch diese Verbindung einer erneuten Prüfung zu unterziehen.

Zu diesem Zwecke habe ich im Sommer 1899 und 1900 je 50 kg frischer Akazienblüten, die, ebenso wie das von Zwenger und Dronke verwendete Material, in der Umgegend von Marburg gesammelt waren, nach den Angaben dieser Forscher auf Robinin verarbeitet und letzteres nach verschiedenen Richtungen hin untersucht. Die hierbei erzielten Resultate habe ich alsdann durch eine vorläufige Mitteilung[1]) publiziert, da durch ein kurzes Referat der Chem.-Ztg.[2]) zu meiner Kenntnis gelangt war, daß auch Herr A. G. Perkin in einer Sitzung der Chemical Society über Untersuchungen des Robinins, Viola-Quercitrins und Osyritrins berichtet hatte. Die Beobachtungen von Herrn Perkin stimmten zwar bezüglich des gelben Farbstoffes, welcher bei der hydrolytischen Spaltung des Robinins gebildet wird, mit den meinigen überein, jedoch standen sie keineswegs im Einklang mit den Wahrnehmungen, die Herr Waliaschko und ich an den gleichzeitig entstehenden Zuckerarten gemacht hatte. Während Herr Perkin aus dem Zuckergemisch ein Osazon der Dextrose (Schmp. 204—205°) und ein leichter lösliches Osazon vom Schmp. 190—196° (vielleicht Galaktosazon) darstellen konnte, vermochten wir daraus große Mengen von schön krystallisierter Rhamnose zu isolieren. Einen gärungsfähigen Zucker hatten wir damals unter den Spaltungsprodukten des Robinins noch nicht nachgewiesen, jedoch gelang es Herrn Waliaschko kurze Zeit darauf auch die Gegenwart der unter den gewöhnlichen Bedingungen nur schwer vergärbaren Galaktose durch Ueberführung derselben in Schleimsäure darzutun[3]). Später ist die Galaktose dann auch im

---

[1]) Apoth.-Ztg. 1891, 357; 22. VI.
[2]) Chem.-Ztg. No. 37; 8. V., 1891.
[3]) E. Schmidt, pharm. Chem. 1901, 1877.

krystallisierten Zustande aus der Rhamnose-Mutterlauge isoliert worden [1]).

Meine damaligen Mitteilungen über das Robinin, über die auch im Chem. Centrbl. 1901, II., 121 referiert ist, scheinen nicht zur Kenntnis von Herrn Perkin gelangt zu sein, wenigstens wird derselben in einer zweiten, den nämlichen Gegenstand behandelnden Abhandlung dieses Autors [2]) nicht Erwähnung getan. Nach dieser zweiten Publikation Perkin's soll das Robinin bei der Hydrolyse keine Galaktose, sondern, neben kleinen Mengen von Dextrose, Rhamnose liefern. Ob die beobachtete Dextrose aus dem Robinin selbst stammt oder aus einer kleinen Menge eines anderen, das Robinin verunreinigenden Glykosides konnte Perkin nicht entscheiden.

In der ersten Mitteilung formuliert Perkin die Spaltung des Robinins durch folgende Gleichung:

$$C_{33}H_{38}O_{20} + 4H_2O = C_{15}H_{10}O_6 + 3C_6H_{12}O_6,$$

nach der zweiten Mitteilung soll dieselbe dagegen durch eine der nachstehenden Gleichungen zum Ausdruck kommen:

$$C_{33}H_{44}O_{20} + 4H_2O = C_{15}H_{10}O_6 + 3C_6H_{14}O_6, \text{ oder}$$
$$C_{33}H_{42}O_{20} + 4H_2O = C_{15}H_{10}O_6 + 2C_6H_{14}O_6 + C_6H_{12}O_6.$$

Obschon die Untersuchungen des Robinins hier noch nicht ganz zum Abschluß gelangt sind, möchte ich doch im Hinblick auf die Perkin'schen Arbeiten schon jetzt kurz über einige der dabei erzielten Resultate berichten. Eine ausführliche Mitteilung über das Robinin, die bereits der Redaktion dieser Zeitschrift zum Druck vorliegt, wird alsbald von Herrn Waliaschko erscheinen.

Das von uns untersuchte Robinin bildete feine, blaßgelbliche Nadeln, welche bei 190—192° zusammensinterten und bei 195° schmolzen. Nach Perkin schmilzt das Robinin bei 190°, nach Zwenger und Dronke fängt es bei dieser Temperatur erst an zusammenzusintern, um dann bei 196° zu schmelzen.

Das lufttrockene Robinin verlor nach den Bestimmungen von Herrn Waliaschko im Exsiccator im Mittel 14,49% an Gewicht. Etwa der gleiche Gewichtsverlust (im Mittel 14,78%) wurde im Wassertrockenschranke konstatiert. Bei 105° [3]) ergab sich dagegen ein Gewichtsverlust von:

15,29 15,22 15,46 15,33 15,24 15,52%,

bei 105—110°, im Mittel von 15,39% (s. Waliaschko).

---

[1]) Privatmitteilung; s. auch die Abhandlung von N. Waliaschko in Heft IV dieses Archivs.

[2]) Journ. of the chem. soc. 1902, 473.

[3]) Nicht bei 100°, wie irrtümlich in der Apoth.-Ztg. angegeben.

Wurde das Robinin sehr lange Zeit im Vakuum über Schwefelsäure aufbewahrt, so war der Gewichtsverlust der gleiche wie bei 105°, bez. 110°.

0,2014 g verloren 0,0306 g = 15,28 % an Gewicht.

Das im Vakuum getrocknete Robinin nahm bei 24 stündigem Stehen an der Luft wieder das ursprüngliche Gewicht an. Die Analyse des im Wassertrockenschranke getrockneten Robinins ergab:

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$C_{33}H_{40}O_{19} + \frac{1}{2}H_2O$:
C	52,60	52,57	52,80	52,89	52,85
H	5,84	5,72	5,53	5,86	5,48.

Das bei 110° getrocknete Robinin lieferte (Waliaschko) im Mittel:

Gefunden:	Berechnet für $C_{33}H_{40}O_{19}$:
C 53,30	53,49
H 5,48	5,44.

Das im Vakuum getrocknete Robinin lieferte:

0,1706 g = 0,3356 g CO_2 und 0,0904 g H_2O.

C 53,65; H 5,88.

Nach obigen Daten kommt dem wasserfreien Robinin die Formel $C_{33}H_{40}O_{19}$ zu.

Die hydrolytische Spaltung desselben erfolgt im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Robinin}}{C_{33}H_{40}O_{19}} + 3H_2O = \underset{\text{Robigenin}}{C_{15}H_{10}O_6} + 2\underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{12}O_5} + \underset{\text{Galaktose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

An wasserfreiem Robigenin (130°) ermittelte ich 38,49%, an Rhamnosehydrat: $C_6H_{14}O_6$, 48,25% (als Methylfurfurol-Phloroglucid bestimmt), während sich nach obiger Gleichung 38,66, bezw. 49,20% berechnen.

Der gelbe Farbstoff, Robigenin, welcher bei der hydrolytischen Spaltung des Robinins gebildet wird, ist kein Quercetin, wie Zwenger und Dronke angeben; derselbe entspricht im lufttrockenen Zustande der Formel $C_{15}H_{10}O_6 + H_2O$, bei 130° getrocknet der Formel $C_{15}H_{10}O_6$.

Das lufttrockene Robigenin enthielt im Mittel:

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_6 + H_2O$:
C 59,20	59,19
H 4,35	3,98
H_2O 5,95	5,92.

Das Robigenin schmilzt bei 268—270°, sein farbloses, gut krystallisierendes Tetraacetylderivat: $C_{15}H_6(C_2H_3O)_4O_6$, (nach Waliaschko) bei 182—183°.

Das Robigenin ist nach Perkin (l. c.), welcher demselben ebenfalls die Formel $C_{15}H_{10}O_6$ zuschreibt, identisch mit dem Spaltungsprodukte eines in den Blüten von *Delphinium consolida* vorkommenden Glykosids, sowie mit dem Kämpferol, dem Zersetzungsprodukte des in der Wurzel von *Alpinia Galanga* enthaltenen Kämpferids. Dasselbe zeigt auch Aehnlichkeit mit dem von Tschirch und Polacco[1]) beschriebenen Rhamnolutin der Kreuzbeeren, dagegen ist es verschieden von dem Fisetin, Luteolin und Scutellarein[2]), Flavonderivaten, deren Zusammensetzung ebenfalls durch die Formel $C_{15}H_{10}O_6$ zum Ausdruck gelangt.

Aus den bis zum dünnen Sirup eingedampften Mutterlaugen des Rohrobinins schieden sich, namentlich nach dem Vermischen mit dem gleichen Volum Alkohol, allmählich beträchtliche Mengen eines weißen, sandigen Krystallpulvers aus. Letzteres konnte, nach dem Absaugen und Auswaschen mit verdünntem Alkohol, leicht durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser oder heißem verdünntem Alkohol in durchsichtige, farblose, glasglänzende rhombische Krystalle verwandelt werden. Dieselben bestanden, wie die nähere Prüfung lehrte, aus Asparagin. Die Analyse dieser Krystalle führte zu der Formel $C_4H_8N_2O_3 + H_2O$.

Gefunden:		Berechnet:	
H_2O	12,20	12,0	
C	36,80	36,36	wasserfrei.
H	6,50	6,06	
N	20,98	21,24	

Die wässerige Lösung dieser Verbindung wurde durch Merkurinitrat gefällt; beim Kochen mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd resultierte beim Erkalten blau gefärbtes Asparagin-Kupfer. Die wässerige Lösung dieses Asparagins erwies sich als schwach linksdrehend, nach Zusatz von Salzsäure dagegen als stark rechtsdrehend. Nach diesem Verhalten ist das vorliegende Asparagin als das gewöhnliche Linksasparagin anzusprechen.

---

[1]) Dieses Archiv 1900, 466.

[2]) Monatsh. f. Chem. 1901, 679.

165. Ueber das Rutin der Gartenraute (Ruta graveolens).

Von N. Waliaschko.[1])

(Eingegangen den 25. X. 1903.)

Darstellung des Rutins.

Die Gartenraute, welche ich zur Darstellung des Rutins verwendete, hatte ich aus der Arzneipflanzenhandlung in Loubni (Rußland) bezogen. Ehe ich das Rutin in größerer Menge darzustellen anfing, führte ich einen kleinen Vorversuch nach Vorschrift von Zwenger und Dronke (l. c.) aus. Derselbe lehrte, daß das Rutin sich aus den stark eingedampften, essigsauren Auszügen des Krautes nur sehr langsam, und dabei stark durch Gips verunreinigt, ausscheidet. Dagegen zeigten die weiteren Versuche, daß sich das Rutin, entgegen den Angaben dieser Forscher, direkt aus dem wässerigen Auszuge leicht krystallisieren läßt, und daß seine Reindarstellung auch ohne Anwendung von essigsaurem Bleioxyd erzielt werden kann.

Das von mir zur Darstellung des Rutins benutzte einfache Verfahren war das Folgende:

Die trockene und zerschnittene Gartenraute wurde im Dampfkessel zweimal mit Wasser je zwei Stunden lang ausgekocht, und die Masse alsdann jedesmal heiß ausgepreßt. Die Auszüge, die eine stark saure Reaktion zeigten und sich direkt nicht filtrieren ließen, schieden beim Erkalten an den Wänden des Gefäßes gelbe Krystalle des Rutins und auf den Boden einen voluminösen grünen Niederschlag aus, der Rutin und ein grünes Harz enthielt. Dieses Harz erschwerte sehr die Reinigung des Rutins. Da dasselbe jedoch fast unlöslich in Wasser, und infolgedessen nur in der Flüssigkeit fein verteilt war, so konnte es durch Klären mittelst Eiweiß leicht entfernt werden.

Zu diesem Zwecke wurde den heiß ausgepreßten und halb erkalteten Auszügen die Eiweißlösung aus einem Hühnerei in 1 Liter Wasser auf jede 3 kg der in Arbeit genommenen trockenen Gartenraute zugefügt; die Flüssigkeit wurde hierauf im Dampfbade bis zur Klärung erwärmt, hierauf filtriert und längere Zeit der Ruhe überlassen. Das allmählich sich ausscheidende Rutin wurde alsdann gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und wiederholt aus kochendem Wasser umkrystallisiert.

Zur Klärung mit Eiweiß darf man jedoch nicht zu konzentrierte Auszüge der Gartenraute anwenden, da das Rutin aus denselben bald auskrystallisiert und dann beim Erwärmen im Dampfbade nicht ganz wieder in Lösung übergeht.

---

[1]) Auszug aus der Magister-Dissertation, Charkow 1903.

Aus den Mutterlaugen der ersten Krystallisation konnte beim Eindampfen noch eine weitere Menge des Rutins erhalten werden. Die letzten, schon stark eingedampften Mutterlaugen lieferten selbst beim langen Stehen nur Gips mit sehr kleinen Mengen von Rutin. Die Verarbeitung dieser letzten Ausscheidungen auf Rutin hat sich, trotz vieler Versuche, nicht als lohnend erwiesen. Nach diesem Verfahren wurde 0,3 % an reinem Rutin erhalten.

Einen Teil meines Vorrates an Gartenraute habe ich, aus Mangel an Zeit, auch nach folgendem Verfahren auf Rutin bearbeitet:

Die konzentrierten wässerigen Auszüge wurden, ohne dieselben mit Eiweiß zu klären, erkalten gelassen, das ausgeschiedene, sehr unreine Rutin auf gewöhnlichen Filtern gesammelt und auf denselben getrocknet. Nach dem Trocknen ließ sich die grüne Masse vom Papier leicht trennen. Aus dieser Masse, die stark verunreinigtes Rutin enthielt, zog heißer Alkohol das Rutin nebst einem grünen Harze aus. Der Alkohol wurde hierauf von diesen Auszügen abdestilliert, der Rückstand in eine Porzellanschale ausgegossen und zur Trockene eingedampft. Die trockene gelbgrüne Masse wurde alsdann zur Entfernung des Harzes mit Benzol extrahiert, wobei das im Benzol unlösliche Rutin zurückblieb und schließlich durch wiederholte Umkrystallisation aus heißem Wasser gereinigt werden konnte. Vor dem Filtrieren der heißen Lösungen des Rutins ist es in diesem Falle zweckmäßig, denselben etwas Talkpulver, welches kleine Mengen von suspendiert gebliebenem Harze niederschlägt, zuzusetzen.

Eigenschaften des Rutins.

Das von mir nach obigen Angaben dargestellte Rutin zeigte fast alle Eigenschaften des Rutins von Zwenger und Dronke. Dasselbe bildete ein krystallinisches Pulver von hell schwefelgelber Farbe, aus hellgelben, schwach seidenglänzenden, neutralreagierenden, feinen Nadeln, ohne Geruch und Geschmack, bestehend. Das Rutin löst sich kaum in kaltem Wasser (ungefähr 1 : 7800), leicht dagegen in kochendem (ungefähr 1 : 200). Aus diesen Lösungen scheidet es sich beim Erkalten in voluminösen Flocken, die aus nadelförmigen, konzentrisch gruppierten Krystallen bestehen, aus.

Verhältnismäßig leicht löst sich das Rutin in kaltem Alkohol, sehr leicht sogar in heißem Alkohol. Aus letzterer Lösung krystallisiert es jedoch beim Erkalten direkt nicht wieder aus, sondern erst beim allmählichen Verdunsten des Alkohols. Auch in Eisessig löst sich das Rutin leicht beim Erwärmen auf, dagegen ist es in anderen organischen Lösungsmitteln, wie Aether, Petroläther, Benzol, Aceton sehr schwer oder fast gar nicht löslich. Das Rutin hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Das bei 105° C. getrocknete Rutin fängt bei 185° C. an zusammenzusintern, um dann bei 188—190° C. zu einer gelben, zähen Flüssigkeit zu schmelzen. Nach Zwenger und Dronke sintert das Rutin bei 190° zusammen und schmilzt bei etwas höherer Temperatur.

Das Rutin färbt sich durch konzentrierte Schwefelsäure intensiv gelb; aus dieser gelben Lösung scheidet sich nach einiger Zeit ein dunkelorangefarbener Niederschlag aus. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4, färbt sich durch Rutin rotbraun; beim Erhitzen des Rutins mit Salpetersäure von 10 % auf dem Wasserbade bildet sich Oxalsäure und eine Nitroverbindung, die nach der Farbe und nach dem Verhalten gegen Wollfäden der Pikrinsäure ähnlich ist.

Die wässerige, in der Kälte gesättigte Lösung des Rutins ist fast farblos und zeigt gegen Lackmuspapier neutrale Reaktion. Diese Lösung färbt sich durch neutrales Bleiacetat gelb; letzteres bildet einen gelben Niederschlag, wenn es im großen Ueberschusse vorhanden ist. Bleiessig fällt aus Rutinlösung sofort einen orangen Niederschlag; die Flüssigkeit bleibt dabei aber gelb gefärbt.

Sehr verdünnte Eisenchloridlösung färbt die wässerige Auflösung des Rutins intensiv dunkelgrün; Eisenchlorürlösung gibt dagegen keine Färbung; nach Zwenger und Dronke soll eine braunrote, einen Stich in das Grünliche zeigende Färbung eintreten.

Bestimmung des Krystallwassergehaltes und der Zusammensetzung des Rutins.

Die Bestimmung des Krystallwassers bereitete anfangs einige Schwierigkeiten, weil das Rutin beim Erhitzen auf 105° C. nur sehr langsam sein Krystallwasser verliert und infolgedessen schlecht stimmende Zahlen gibt: 4,25—5,67% H_2O; beim Erhitzen aber bis auf 115° C. sintert es nach und nach zusammen. Die Analysen des bei 105° C. getrockneten Rutins stimmten auch unter sich schlecht überein.

Die weiteren Versuche haben dann gezeigt, daß das Rutin ganz sein Krystallwasser bei 110° C. verliert, wodurch es eine graugrüne Färbung annimmt. Das Rutin enthält im lufttrockenen Zustande drei Moleküle Krystallwasser, von denen zwei fester gebunden sind, so daß sie erst bei 110° C. abgegeben werden. Das dritte Molekül Krystallwasser entweicht durch Verwitterung teilweise schon beim Trocknen an der Luft des frisch umkrystallisierten Rutins bei gewöhnlicher Temperatur. Ein weiterer Teil des dritten Moleküls Krystallwasser geht beim Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure verloren; hierbei ist die Größe des Wasserverlustes jedoch von der Zimmertemperatur abhängig. Beim Trocknen im Exsiccator im Sommer (Juni) wurde das dritte Molekül Krystallwasser fast vollkommen abgegeben (Best. 7: 1,54; 8: 1,46 %); der vollständige Verlust trat im Wassertrockenschranke bei 95—97° C. ein (Best. 5: 1,89; 6: 1,81 %); im Winter (Dezember) dagegen verlor das lufttrockene Rutin im Exsiccator

nur sehr wenig Krystallwasser (Best. 1: 0,66; 2: 0.70 %); im Frühling (März) etwas mehr (Best. 3: 0,95; 4: 0,83 %).

1. Beim Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure verloren 0,2113 g des lufttrockenen Rutins 0,0014 g H_2O.

2. 0,2563 g verloren 0,0018 g H_2O.

	Gefunden: 1.	2.
H_2O	0,66 %	0,70 %.

1. 0,2099 g des im Exsiccator getrockneten Rutins gaben 0,3780 g CO_2 und 0,1036 g H_2O.

2. 0,2545 g lieferten 0,4594 g CO_2 und 0,1256 g H_2O.

	Gefunden: 1.	2.	Berechnet für $C_{27}H_{30}O_{16} + 2\frac{1}{2} H_2O$:
C	49,11	49,23 %	49,44 %
H	5,52	5,52 „	5,38 „.

3. 0,2534 g des lufttrockenen Rutins verloren im Exsiccator 0,0024 g H_2O.

4. 0,2646 g verloren 0,0022 g H_2O.

	Gefunden: 3.	4.
H_2O	0,95 %	0,83 %.

Das Trocknen wurde im Wassertrockenschranke bei 95—97° C. fortgesetzt. Der Gesamtverlust im Exsiccator und im Wassertrockenschranke betrug:

5. 0,2534 g des lufttrockenen Rutins verloren 0,0048 g H_2O.

6. 0,2646 g verloren 0,0048 g H_2O.

	Gefunden: 5.	6.	Berechnet für $(C_{27}H_{30}O_{16} + 2H_2O) + \frac{1}{2} H_2O$:	$(C_{27}H_{30}O_{16} + 2H_2O) + H_2O$:
H_2O	1,89	1,81 %	1,37 %	2,71 %.

5. 0,2486 g des bei 95—97° C. getrockneten Rutins gaben 0,4560 g CO_2 und 0,1234 g H_2O.

6. 0,2598 g gaben 0,4744 g CO_2 und 0,1224 H_2O.

	Gefunden: 1.	2.	Im Mittel:	Berechnet für $C_{27}H_{30}O_{16} + 2H_2O$:
C	50,03	49,80	49,91 %	50,13 %
H	5,55	5,27	5,41 „	5,30 „.

Zwenger und Dronke fanden beim Trocknen bei 100° 1,45—1,75 % Wasser, und bei der Verbrennung des bei 100° getrockneten Rutins:

C	49,11—49,76 %
H	5,65— 5,34 „

Das lufttrockene Rutin wurde im Exsiccator (im Sommer) getrocknet:

7. 0,2608 g des Rutins verloren 0,0040 g H_2O.

8. 0,2466 g verloren 0,0036 g H_2O.

	Gefunden: 7.	8.	Berechnet für $(C_{27}H_{30}O_{16} + 2H_2O) + \frac{1}{2} H_2O$:
H_2O	1,53	1,46 %	1,37 %.

Das im Exsiccator getrocknete Rutin wurde jetzt bei 110° C. getrocknet:

9. 0,2568 g des Rutins verloren 0,0150 g H_2O.
10. 0,2430 g verloren 0,0140 g H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	9.	10.	$C_{27}H_{30}O_{16} + 2H_2O$:
H_2O	5,84	5,76%	5,57%.

Nach Zwenger und Dronke verliert das zuvor bei 100° getrocknete Rutin bei 150—160° 5,92% H_2O.

Das von mir dargestellte Rutin verlor bei 110° C. sein Krystallwasser vollständig. Bei weiterem Erhitzen bis zu 130° C. konnte daher keine Gewichtsabnahme mehr bemerkt werden.

9. 0,2418 g des bei 110° C. getrockneten Rutins gaben 0,4674 g CO_2 und 0,1098 g H_2O.
10. 0,2290 g gaben 0,4424 g CO_2 und 0,1040 g H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	9.	10.	$C_{27}H_{30}O_{16}$:
C	52,72	52,69%	53,10%
H	5,08	5,08 „	4,95 „.

Aus diesen Daten geht hervor, daß das wasserfreie Rutin die Formel $C_{27}H_{30}O_{16}$ besitzt.

Zwenger und Dronke berechnen für das wasserfreie Rutin die Formel $C_{25}H_{28}O_{15}$, und für das lufttrockene $C_{25}H_{28}O_{15} + 2^1/_2 H_2O$.

Nach meinen Versuchen erwies es sich als unmöglich, für lufttrockenes Rutin exakte Werte für den Krystallwassergehalt zu finden, da es infolge von Verwitterung nicht immer die gleiche Menge Krystallwasser enthält.

Die Bestimmungen, die mit lufttrockenem Rutin bei 110° ausgeführt wurden, ergaben einen Wassergehalt, welcher zwischen 6,21% und 7,71% schwankte.

1. 0,2608 g des Rutins gaben 0,0190 g H_2O — 7,28%
2. 0,2466 „ „ „ „ 0,0176 „ „ — 7,14 „
3. 1,0170 „ „ „ „ 0,0748 „ „ — 7,35 „
4. 1,0022 „ „ „ „ 0,0722 „ „ — 7,20 „
5. 1,1384 „ „ „ „ 0,0716 „ „ — 6,29 „
6. 0,8367 „ „ „ „ 0,0520 „ „ — 6,21 „
7. 1,0760 „ „ „ „ 0,0754 „ „ — 7,01 „
8. 1,0014 „ „ „ „ 0,0772 „ „ — 7,71 „
9. 1,0124 „ „ „ „ 0,0764 „ „ — 7,55 „.

Die Bestimmungen 5 und 6 sind mit Rutin ausgeführt, das zwei Jahre in einer Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel aufbewahrt worden war, die Bestimmung 7 ist mit dem frisch umkrystallisierten und im Sommer bei Zimmertemperatur getrocknetem Material, die Bestimmungen 8 und 9 sind in entsprechender Weise im Winter ausgeführt.

	Berechnet für	
	$C_{27}H_{30}O_{16} + 2½\ H_2O$:	$C_{27}H_{30}O_{16} + 3\ H_2O$:
H_2O	6,87	8,14 %.

Nach diesen Beobachtungen muß man annehmen, daß das frisch auskrystallisierte Rutin 3 Mol. Krystallwasser enthält, von denen das eine mehr oder minder leicht, abhängig von der Lufttemperatur und der Luftfeuchtigkeit, verwittert.

Dem bei 95—97° C., sowie im Exsiccator bei 22° C. getrockneten Rutin kommt die Formel $C_{27}H_{30}O_{16} + 2\ H_2O$ zu.

Spaltung des Rutins.

Die quantitative Bestimmung der Spaltungsprodukte des Rutins wurde nach dem Verfahren ausgeführt, welches zuerst von Rigaud (Ann. 90, 283, [1854]) bei der Untersuchung des Quercitrins angewendet wurde, nämlich durch direktes Wiegen des gebildeten Quercetins.

Der kochenden Auflösung von 1 Teil Rutin in 200 Teilen Wasser wurde zu diesem Zwecke 1 % Schwefelsäure in Gestalt einer Lösung, die in je 5 ccm 1 g H_2SO_4 enthielt, zugesetzt, und die Mischung alsdann eine Stunde lang auf dem Luftbade gekocht. Beim Erkalten schieden sich aus der gelben Flüssigkeit die gelben nadelförmigen Krystalle des gebildeten Quercetins fast quantitativ aus, so daß die Flüssigkeit fast farblos wurde. Die Spaltung des Rutins ist unter diesen Bedingungen eine vollkommene, wie ein Kontrollversuch lehrte. Das Quercetin wurde auf einem gewogenen Filter gesammelt, sorgfältig mit Wasser ausgewaschen, bei 95—97° C. getrocknet und gewogen.

1. 1,0358 g des lufttrockenen Rutins gaben 0,4664 g Quercetin.
2. 1,0168 g gaben 0,4524 g Quercetin.

	Gefunden:	
	1.	2.
Quercetin	45,03	44,49 %.

Diese Zahlen wurden auf wasserfreies Rutin umgerechnet, wobei der Krystallwassergehalt auf Grund der zu dieser Zeit ausgeführten Bestimmungen im Mittel zu 7,245 % angenommen wurde. Außerdem wurde auch noch eine Spaltung des wasserfreien Rutins ausgeführt.

3. 0,7847 g des bei 110° getrockneten Rutins gaben 0,3718 g Quercetin

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{27}H_{30}O_{16}$:
Quercetin	48,54	47,97	47,38 %	49,50 %.

Der Verlust an Quercetin ist durch Bildung einer kleinen Menge einer wasserlöslichen Sulfosäure zu erklären. Eine Bestätigung dieser Annahme liefert einesteils die gelbe Farbe der Flüssigkeit, nach dem

Entfernen der Schwefelsäure durch Baryumkarbonat, anderenteils die Zahlen, die bei der Spaltung des Rutins mit Salzsäure erhalten wurden. Die Spaltung des Rutins mit Salzsäure wurde unter denselben Bedingungen ausgeführt, wie die mit Schwefelsäure.

4. 0,9242 g des bei 110° getrockneten Rutins gaben 0,4530 g Quercetin.
5. 0,9360 g gaben 0,4642 g Quercetin.

	Gefunden:	
	4.	5.
Quercetin	49,02	49,59%.

Die Spaltung des Rutins vollzieht sich nach der Gleichung:

$$C_{27}H_{30}O_{16} + 2H_2O = C_{15}H_{10}O_7 + C_6H_{12}O_5 + C_6H_{12}O_6.$$

Gefunden im Mittel aus den Bestimmungen 4 und 5:	Berechnet für $C_{27}H_{30}O_{16}$:
Quercetin 49,30	49,50%.

Zwenger und Dronke haben für das bei 100° getrocknete Rutin 42,06, 43,25, 39,24% an Quercetin gefunden. Foerster fand 45,40, 46,47, 44,47%.

Die Angaben von Foerster stimmen ziemlich gut mit den von mir für das lufttrockene Rutin gefundenen überein. Foerster gibt selbst nicht an, mit welchem Rutin er gearbeitet hat.

Das Rutin-Quercetin.

Das bei der Spaltung des Rutins mit verdünnten Säuren erhaltene Quercetin wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Zu diesem Zwecke fügte ich zu seiner heiß filtrierten Auflösung in siedendem starkem Alkohol das 10 fache Volum heißen Wassers zu, wodurch nach kurzer Zeit das Quercetin auszukrystallisieren anfängt, während die kleinen Verunreinigungen in der Lösung zurückbleiben.

Das aus dem Rutin gewonnene Quercetin (Rutin-Quercetin) bildet ein schön gelbes, krystallinisches, aus nadelförmigen Krystallen bestehendes, geschmack- und geruchloses Pulver. Dasselbe ist in Wasser fast garnicht, in Aether und anderen organischen Lösungsmitteln sehr schwer, dagegen leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig. In kohlensauren und ätzenden Alkalien löst sich das Rutin-Quercetin sehr leicht mit intensiv gelber Farbe. In alkoholischer Lösung liefert das Rutin-Quercetin mit alkoholischem Kali oder Natron und auch mit alkoholischer Kaliumacetatlösung einen gelben, krystallinischen Niederschlag des entsprechenden Quercetinsalzes. In alkoholischer Lösung bildet das Rutin-Quercetin amorphe Niederschläge auch mit Bleiacetat: orangerot, mit Kupferacetat: schmutzig gelb, mit Aetz-

baryt: grünbraun. Mit Eisenchlorid gibt es keinen Niederschlag, wohl aber nimmt die Flüssigkeit eine intensiv dunkelgrüne, beim Erwärmen in Rot übergehende Farbe an. Die Färbung ist so intensiv, daß auch die Auflösung des Rutin-Quercetins in Wasser, obschon es darin fast unlöslich ist, sich durch Eisenchlorid noch dunkelgrün färbte.

Das Rutin-Quercetin reduziert stark, sowohl Fehling'sche Lösung, als auch Silbernitratlösung. Durch starke Salpetersäure färbt es sich intensiv braunrot, schnell in Braun übergehend. Auch in starker Schwefelsäure löst sich das Rutin-Quercetin leicht zu einer dunkelorangefarbenen Flüssigkeit. Diese Färbung ist sehr intensiv; bei sehr starkem Verdünnen mit Schwefelsäure geht sie in rein Gelb über. Die sehr verdünnten Lösungen des Rutin-Quercetins in starker Schwefelsäure zeigen eine schwache blaugrünliche Fluorescenz.

Die gesättigten Lösungen des Rutin-Quercetins in siedendem Eisessig werden durch starke Schwefelsäure und rauchende Salzsäure intensiv orange gefärbt; bei dem Erkalten liefern sie krystallinische, gelbe Niederschläge der Verbindungen des Quercetins mit den entsprechenden Säuren, sogenannte Oxoniumsalze. Salzsaures Rutin-Quercetin scheidet sich auch aus der alkoholischen, mit rauchender Salzsäure versetzten Lösung aus. Setzt man zu der alkoholischen Lösung des Rutin-Quercetins Platinchlorid, in Alkohol gelöst und hierauf rauchende Salzsäure, so scheidet sich ein ziegelroter Niederschlag, der Platin enthält, aus. Alle diese Verbindungen werden durch Wasser in Säure und Rutin-Quercetin zersetzt.

Genau so wie das Rutin-Quercetin verhält sich gegen die genannten Reagentien auch das aus dem Quercitrin dargestellte Quercetin. Bei einem direkten Vergleich der beiden Quercetine konnte ich keinen, irgendwie wesentlichen Unterschied, weder in den physikalischen Eigenschaften, noch in dem Verhalten gegen Reagentien finden.

Das Rutin-Quercetin schmilzt nicht ohne Zersetzung; es fängt bei 300° C. an, sich dunkel zu färben; bei 310° C. bildet es eine dunkele Flüssigkeit. Ebenso verhält sich auch das Quercetin aus dem Quercitrin, wie ein Vergleichsversuch lehrte.

Krystallwassergehalt des Rutin-Quercetins.

Das Rutin-Quercetin verlor über Schwefelsäure gar nicht an Gewicht, gab aber beim Trocknen im Wassertrockenschranke leicht sein Krystallwasser vollständig ab. Bei weiterem Erhitzen bis auf 130° C. konnte eine weitere Gewichtsabnahme nicht mehr bemerkt werden.

Die Fähigkeit des Rutin-Quercetins, leicht sein Krystallwasser zu verlieren, widerspricht den Angaben von Hlasiwetz (Wien. ak.

Ber. 36, 408 [1859], sowie von Liebermann und Hamburger, nach welchen das Quercetin des Quercitrins nur bei 130° sein Krystallwasser vollkommen verliert. Auch Herzig (Wien. ak. Ber. 89, II, 347 [1884]) trocknete das Quercitrin-Quercetin in dem Anfange seiner Untersuchungen bei 130° C., doch zeigte er in einer zweiten Arbeit (Wien. ak. Ber., 92, II, 1032 [1885]), daß das Quercitrin-Quercetin sein Krystallwasser bereits bei 110° verliert. Liebermann (Ber. 17, 1682 [1884]) trocknete später das Quercitrin-Quercetin ebenfalls nur bei 110°.

Nach Wachs (Diss. S. 19) verliert das Quercitrin-Quercetin sein Krystallwasser vollständig bereits bei 100° C., wobei es sich grünlich färbt. Dieser Farbenumschlag beim Trocknen wurde auch schon von Zwenger und Dronke beobachtet. Das Rutin-Quercetin nimmt beim Trocknen ebenfalls grünliche Farbe an, letztere verschwindet jedoch bei 130° C., um beim Erkalten wieder aufzutreten. Grün färben sich jedoch nur die oberen Schichten, die unteren erleiden in der Färbung keine Veränderung.

Die Krystallwasserbestimmungen des Rutin-Quercetins wurden durch Trocknen im Wassertrockenschranke (bei 95—97° C.) ausgeführt:

1. 0,2276 g verloren 0,0230 g Wasser
2. 0,2510 „ „ 0,0258 „ „
3. 0,2092 „ „ 0,0212 „ „
4. 0,2568 „ „ 0,0256 „ „
5. 0,2566 „ „ 0,0260 „ „

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.
H_2O	10,10	10,28	10,13	9,97	10,13%.

Zum Vergleich wurde von mir unter denselben Umständen das Trocknen des Quercetins, das aus Quercitrin von E. Merck dargestellt war, ausgeführt. Hierbei wurde volle Uebereinstimmung in dem Wassergehalt und in dem Farbenumschlage konstatiert.

0,2238 g des Quercetins aus dem Quercitrin verloren 0,0228 g Wasser.

Gefunden für das Quercetin aus dem Rutin im Mittel:	aus dem Quercitrin:	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_7 + 2H_2O$:
H_2O 10,13%	10,19%	10,66%.

Für das Quercetin aus dem Quercitrin war früher gefunden:

von Wachs bei 100°:	von Herzig bei 130°:
H_2O 10,2%	9,30—9,87%.

Hieraus geht hervor, daß das Quercetin aus dem Rutin und aus dem Quercitrin, wie schon Wachs angibt, zwei Moleküle Krystallwasser enthalten: $C_{15}H_{10}O_7 + 2H_2O$, die bei 95—97° bereits abgegeben werden.

Es wurde das Rutin-Quercetin alkalysiert, welches bei 95—97° C. getrocknet war.

1. 0,2046 g gaben 0,4478 g CO_2 und 0,0676 g H_2O
2. 0,2252 „ „ 0,4894 „ „ „ 0,0692 „ „
3. 0,2312 „ „ 0,5028 „ „ „ 0,0745 „ „
4. 0,2306 „ „ 0,5024 „ „ „ 0,0762 „ „.

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$C_{15}H_{10}O_7$:
C	59,69	59,27	59,31	59,42%	59,58%
H	3,70	3,44	3,60	3,70 „	3,33 „.

Zwenger und Dronke fanden für das bei 120° getrocknete Rutin-Quercetin im Mittel: 59,41% C und 3,65% H.

Für das Quercetin aus dem Quercitrin fand:

	Herzig:	Wachs:	
C	59,46—59,96%	59,88	59,99%
H	3,31— 3,52 „	3,59	3,45 „.

Die von den verschiedenen Forschern für Quercetin gefundenen Zahlen stimmen somit ziemlich gut mit der Formel $C_{15}H_{10}O_7$ überein.

Acetylderivat des Rutin-Quercetins.

Das Acetylieren des aus dem Rutin gewonnenen Quercitrins wurde nach dem Verfahren von Liebermann und Hörmann (Ber. 11, 1619 [1878]), bezw. von Liebermann und Hamburger (l. c.) ausgeführt.

Gleiche Teile Rutin-Quercetin und entwässertes Natriumacetat wurden mit vier Teilen Essigsäureanhydrid eine Stunde lang auf der Asbestpappe erhitzt. Die gelbe Farbe des Rutin-Quercetins verschwand bald; beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer weißen, krystallinischen Masse, welche mit Wasser ausgewaschen und dann aus Alkohol und etwas Essigsäure umkrystallisiert wurde. Das Acetyl-Rutin-Quercetin löst sich nicht in Wasser; dasselbe ist schwer löslich in kaltem und leicht löslich in heißem Alkohol. Aus letzterem krystallisiert es in weißen, seideglänzenden, wasserfreien Nadeln. Dasselbe schmolz bei 191—192° C.; nach Herzig schmilzt Acetyl-Quercitrin-Quercetin bei 189—191°, nach Liebermann und Hamburger bei 196—198°.

1. 0,2432 g des im Exsiccator getrockneten Acetylquercetins gaben 0,5236 g CO_2 und 0,0964 g H_2O.
2. 0,2424 g gaben 0,5226 g CO_2 und 0,0924 g H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	Im Mittel:	$C_{15}H_5O_7(OC_2H_3)_5$:
C	58,72	58,80	58,76%	58,58%
H	4,43	4,26	4,34 „	3,93 „.

Gefunden für das Acetylquercetin aus Quercitrin:

	von Herzig:		von Liebermann:	
C	58,39	58,77%	58,45	58,86%
H	3,75	3,84 „	4,02	3,91 „.

Um die Zahl der in das Molekül des Rutin-Quercetins eingetretenen Acetylgruppen zu bestimmen, wurde das indirekte Verfahren von Liebermann (l. c.) benutzt. 1 g des exsiccatortrockenen Acetylquercetins wurde zu diesem Zwecke mit 3—4 Tropfen Alkohol befeuchtet und hierauf mit 10 ccm Säuremischung (aus 75 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 32 Teilen Wasser bestehend) übergossen. Mit dieser Schwefelsäure, bei deren Zusatz die Substanz Orangefärbung annahm, wurde eine halbe Stunde lang im nicht ganz siedenden Wasserbade erwärmt, alsdann das Gemisch mit dem 8fachen Volumen Wasser verdünnt, noch 2—3 Stunden lang im Wasserbade erwärmt und dann zur Abscheidung des Quercetins bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Das ausgeschiedene Quercetin wurde auf einem gewogenen Filter gesammelt, sorgfältig ausgewaschen und bei 95—97° C. getrocknet.

1. 0,3856 g Acetylquercetin gaben 0,2262 g Quercetin.
2. 0,3052 g gaben 0,1794 g Quercetin.

	Gefunden: 1.	2.	Berechnet für $C_{15}H_5O_7(OC_2H_3)_5$:	Gefunden von Liebermann:
Quercetin	58,66	58,78%	58,98%	58,62—58,87%.

Um zu konstatieren, daß bei dem Acetylieren und Spalten des gebildeten Acetylquercetins das Quercetin an sich keine Veränderung erleidet, wurde das durch Spaltung des Acetylquercetins gewonnene Quercetin aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und analysiert.

0,2800 g des aus Acetylquercetin erhaltenen Quercetins verloren beim Trocknen bei 95—97° C. 0,0286 g an Gewicht.

	Gefunden:	Die früheren Bestimmungen im Mittel:
H_2O	10,21%	10,12%.

0,2514 g des getrockneten Quercetins gaben 0,5478 g CO_2 u. 0,0776 g H_2O.

Gefunden:	Frühere Analysen im Mittel:	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_7$:
C 59,43%	59,42%	59,58%
H 3,45 „	3,61 „	3,33 „.

Die Versuche, die Essigsäure im Acetylquercetin direkt zu bestimmen, gaben keine exakten Resultate. Die Spaltung wurde zu diesem Zwecke ebenfalls nach Liebermann, jedoch am Rückflußkühler, ausgeführt. Das Filtrat und Waschwasser wurden hierauf der Destillation im Dampfstrome unterworfen und in dem Destillate ($1^1/_2$—2 *l*) schließlich die Essigsäure durch Titrieren mit $^n/_{100}$ Kalilauge, Phenolphthalein als Indikator, bestimmt.

1. 0,5982 g des Acetylquercetins gaben 0,3357 g Essigsäure.
2. 0,5704 g gaben 0,2913 g Essigsäure.
3. 0,5228 „ „ 0,3059 „ „

	Gefunden: 1.	2.	3.	Berechnet für $C_{15}H_5O_7(OC_2H_3)_5$:
Essigsäure	56,12	51,07	58,51%	58,61%.

Die zu niedrigen Zahlen erklären sich durch die Bildung einer geringen Menge von Essigäther aus dem zum Befeuchten des Acetylquercetins angewendeten Alkohol.

Ohne Befeuchten mit Alkohol benetzt sich das Acetylquercetin mit Schwefelsäure sehr schwer, so daß die Spaltung nicht glatt eintritt. Die Ergebnisse der Analysen, sowie die quantitativen Bestimmungen des Quercetins und der Essigsäure zeigen, daß das aus dem Rutin gewonnene Quercetin, ebenso wie das aus dem Quercitrin dargestellte, ein Pentaacetylderivat: $C_{15}H_5O_7(OC_2H_3)_5$, bildet.

Aethylierung des Quercetins mittelst Jodäthyl.

Das Quercitrin-Quercetin bildet, wie die Untersuchungen von Herzig gezeigt haben, ein weißgefärbtes Pentaacetylquercetin und ein gelbgefärbtes Tetraäthylquercetin. Das fünfte Hydroxyl des Quercitrin-Quercetins läßt sich nicht auf dem gewöhnlichen Wege alkylieren, wohl aber acetylieren. Das im letzteren Falle gebildete Acetyltetraalkylquercetin ist ebenfalls weiß gefärbt. Dieses eigentümliche Verhalten des Quercitrin-Quercetins mußte weitere Anhaltspunkte liefern, um das Rutin-Quercetin mit dem Quercitrin-Quercetin zu identifizieren.

Die Aethylierung des Quercetins mittelst Jodäthyls verläuft nicht glatt, indem sich dabei beträchtliche Mengen brauner Nebenprodukte bilden. (Herzig, Wien. ak. Ber. 89, II, 349 [1884]). Die besten Resultate (Ausbeute bis zu 73%) wurden von Herzig (Wien. ak. Ber. 97, IIb, 513 [1888]) unter folgenden Bedingungen erzielt: 12 g Quercetin wurden in 300 ccm absoluten Alkohol gelöst, die Auflösung mit 8 g Kalihydrat und der entsprechenden Menge Jodäthyl versetzt, und das Gemisch in einem Kolben am Rückflußkühler 4 bis 5 Stunden erhitzt. Hierauf wird das Kochen weiter, nach dem Zufügen von zweimal 4 g Kalihydrat und der entsprechenden Menge Jodäthyl, noch 4—5 Stunden fortgesetzt.

Unter diesen Bedingungen wurde auch von mir die Aethylierung des Rutin-Quercetins ausgeführt. Nach dem 4—5stündigem Kochen des Gemisches aus Rutin-Quercetin, KOH, C_2H_5J und Alkohol resultierte eine braune Flüssigkeit, die bei erneutem Zusatze von Kalihydrat wieder einen kanariengelben Niederschlag gab. Dieser Niederschlag bestand hauptsächlich aus dem Kaliumsalze des Triäthylquercetins, das selbst in heißem Alkohol schwer löslich ist. Beim Fortsetzen des Kochens mit Jodäthyl löste sich jedoch der größte Teil dieses zweiten Niederschlages wieder auf, und auch der dritte Zusatz von Kalihydrat rief dann die Bildung eines reichlichen Niederschlages nicht mehr hervor, da das Kaliumsalz des jetzt erhaltenen Tetraäthylquercetins sich leichter in heißem Alkohol löst. Nach 9—10stündigem Kochen wurde zu der

heißen Flüssigkeit noch etwas Kalihydrat zugefügt, die Mischung bis zu dessen Auflösung erhitzt und hierauf erkalten gelassen. Das bei dem Erkalten ausgeschiedene gelbe Kaliumsalz des Tetraäthylquercetins wurde abgesogen, nacheinander mit Alkohol, Wasser, verdünnter Salzsäure und wieder mit Wasser gewaschen und schließlich aus Alkohol umkrystallisiert. Das durch Jodäthyl äthylierte Quercetin hält sehr hartnäckig jodhaltige Nebenprodukte fest, die sich sogar durch mehrmalige Umkrystallisation aus Alkohol nicht entfernen lassen. Es ist daher zweckmäßig das Aethylquercetin behufs Reindarstellung nochmals in Alkohol zu lösen und von neuem als Kaliumsalz zu fällen. Das Kaliumsalz des Tetraäthylquercetins krystallisiert in gelben Nadeln; durch Wasser wird es leicht, unter Bildung von ziemlich reinem Aethylquercetin zersetzt, so daß letzteres leicht durch Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten werden kann.

Tetraäthylquercetin.

Das Tetraäthylquercetin löst sich ziemlich schwer in kaltem Alkohol; aus heißem Alkohol krystallisiert es in sehr schönen Sphärokrystallen, die aus seideglänzenden, konzentrisch gruppierten, langen, lichtgelben Nadeln bestehen. In Wasser ist das Tetraäthylquercetin unlöslich. Dasselbe schmilzt bei 121° C., nach Herzig bei 120 bis 122° C., Krystallwasser enthält dasselbe nicht.

0,1712 g des bei 95—97° C. getrockneten Aethylquercetins gaben 0,4178 g CO_2 und 0,0968 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_6O_7(C_2H_5)_4$:	Gefunden von Herzig:
C 66,56%	66,63%	66,41%
H 6,32 „	6,32 „	6,22 „.

Aus den ersten Mutterlaugen, welche nach dem Umkrystallisieren des Aethylquercetins erhalten wurden, schied sich, neben einer kleinen Menge des ersteren, noch eine zweite Substanz aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren und Auslesen der Krystalle wurden etwa 0,3 g gut ausgebildeter Krystallkrusten erhalten, die aus gelben, viereckigen Prismen, die oft zu Kreuzen vereinigt waren, bestanden, und bei 116° C. schmolzen.

0,1700 g der bei 95—97° C. getrockneten Substanz gaben 0,4098 g CO_2 und 0,0958 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_7O_7(C_2H_5)_3 \cdot C_{15}H_6O_7(C_2H_5)_4$:
C 65,74%	65,90%
H 6,30 „	6,01 „.

Ueber die Natur dieser Substanz möchte ich folgendes anführen. Es ist von mir an anderer Stelle (Sitzungsbericht der Charkower Chemischen Gesellschaft, 1902) gezeigt worden, daß die Flavone doppelpolymere Moleküle zu bilden im stande sind. Nimmt man auch hier

ein aus Triäthyl- und Tetraäthylquercetin bestehendes Doppelmolekül an, so erhält man Zahlen, die den gefundenen ziemlich nahe stehen.

Aus den braunen Mutterlaugen, welche nach der Fällung des Tetraäthylquercetins als Kaliumsalz resultierten, wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand alsdann mit Salzsäure und Wasser ausgewaschen. Die dabei erhaltene harzartige Masse schied bei dem freiwilligen Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung eine fast weiße Substanz aus, die aus Alkohol in kugeligen, gelblichweißen, aus mikroskopischen Krystallen bestehenden Aggregaten krystallisierte. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren und Auslesen wurden etwa 0,4 g von einer Substanz erhalten, die bei 110° C. schmolz.

0,1794 g der bei 95—97° C. getrockneten Substanz gaben 0,4224 g CO_2 und 0,0986 g H_2O.

Gefunden:
C 64,21%
H 6,15 „.

Auch über die Natur dieser Verbindung läßt sich vorläufig keine sichere Angabe machen.

Es wurde oben angegeben, daß sich beim Aethylieren des Quercetins anfänglich Triäthylquercetin bildet. Es wird dies durch folgenden Versuch bestätigt. 2 g Quercetin wurden mit Kalihydrat und Jodäthyl anstatt 10 nur 5 Stunden gekocht; es bildete sich dabei eine Substanz, die dem Tetraäthylquercetin sehr ähnlich war. Die Analyse derselben:

0,1850 g des bei 95–97° C. getrockneten Aethylquercetins gaben 0,4464 g CO_2 und 0,1024 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $[C_{15}H_7O_7(C_2H_5)_3 + C_{15}H_6O_7(C_2H_5)_4]$:
C 65,81%	65,90%
H 6,19 „	6,01 „

zeigte aber, daß diese Substanz ein Gemisch des Triäthyl- und Tetraäthylquercetins darstellte. Bei der Wiederholung des Aethylierens konnte aus diesem Produkt Tetraäthylquercetin erhalten werden. Das Aethylieren des Triäthylquercetins geht glatt, ohne Bildung brauner, harzartiger Nebenprodukte von statten, aber es bildet sich dabei eine kleine Menge eines noch nicht untersuchten, weißen, krystallisierbaren Produktes.

Triäthylquercetin.

Das Triäthylquercetin wurde in reinem Zustande durch dreistündiges Kochen der alkoholischen Lösung eines Gemisches von Diäthyl- und Triäthylquercetin, welches bei der Verseifung des Acetyltetraäthylquercetins (s. unten) erhalten war, mit Kalihydrat und Jodäthyl dargestellt. Aus dieser Flüssigkeit wurde es zunächst als Kaliumsalz ausgeschieden und, nach der Spaltung des Salzes durch

Salzsäure, alsdann aus Alkohol umkrystallisiert. In dem Aeußeren und nach seinen Eigenschaften ist das Triäthylquercetin dem Tetraäthylquercetin sehr ähnlich, nur erreichen seine nadelförmigen, lichtgelben, seidenglänzenden Krystalle eine größere Länge. Bei dem langsamen Erkalten seiner alkoholischen Auflösung bildet sich manchmal eine sphärische Gruppe aus den konzentrisch vereinigten langen Nadeln, die den ganzen Boden bedeckt. Das Triäthylquercetin schmilzt 2° höher, als das Tetraäthylquercetin, nämlich bei 123—124° C.

0,1580 g des bei 95—97° C. getrockneten Triäthylquercetins gaben 0,3775 g CO_2 und 0,0846 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_7O_7(C_2H_5)_3$:
C	65,21%	65,26%
H	5,99 „	5,74 „.

Der Zusatz alkoholischer Kalihydratlösung zu der heißen alkoholischen Lösung des Triäthylquercetins ruft sofort die Ausscheidung der hellgelben Nadeln seines Kaliumsalzes hervor; beim Erkalten erstarrt die ganze Flüssigkeit, da die Ausscheidung des Salzes eine fast quantitative ist. Diese Krystalle wurden abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen, im Exsiccator über Chlorcalcium und hierauf bei 95—97° C. getrocknet und analysiert.

0,4562 g des Kaliumsalzes gaben 0,3804 g Triäthylquercetin.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_5O_7(C_2H_5)_3K_2$:
Triäthylquercetin	83,38%	83,51%.

Zur Analyse wurde das Salz mit salzsäurehaltigem Wasser gespalten und das ausgeschiedene Triäthylquercetin auf einem gewogenen Filter gesammelt. Die gefundene Menge des Triäthylquercetins stimmt mit der für ein Dikaliumsalz berechneten ziemlich gut überein.

Acetyltetraäthylquercetin.

Das Tetraäthylquercetin läßt sich nach dem Verfahren von Liebermann leicht acetylieren (Herzig, Wien. ak. Ber. 89, II, 361, [1884]; 97, IIb, 514, [1888]. Zu diesem Zwecke wurden gleiche Teile Tetraäthylquercetin und entwässertes Natriumacetat mit 10 Teilen Essigsäureanhydrid eine Stunde lang im Kölbchen mit aufsteigender Röhre bis zu schwachem Sieden erhitzt. Beim Erkalten erstarrte das Reaktionsprodukt zu einer weißen, krystallinischen Masse, die mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

Das Acetyltetraäthylquercetin löst sich leichter in Alkohol, als das Acetylquercetin, und krystallisiert aus heißem Alkohol in seidenglänzenden Nadeln, die nach ihrem Aussehen und der Gruppierung zu Sphärokrystallen dem Tetraäthylquercetin sehr ähnlich sind, sich jedoch von diesem durch ihre reinweiße Farbe unterscheiden. Aus 75—80%igem Alkohol krystallisiert es in feinen, schneeweißen Nadeln.

Seine alkoholischen Lösungen zeigen eine schwache blaue Fluorescenz, die etwas stärker in der Lösung in schwachem Alkohol hervortritt. Dasselbe schmilzt bei 152—153° C., nach Herzig bei 151—152° C.

0,1408 g des bei 95—97° C. getrockneten Acetyltetraäthylquercetins gaben 0,3396 g CO_2 und 0,0788 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_5O_7(C_2H_5)_4(OC_2H_3)$:	Gefunden von Herzig:
C	65,78%	65,76%	65,60%
H	6,26 „	6,18 „	6,14 „.

Die Bestimmung der Acetylgruppen wurde nach Liebermann durch Verseifung mit Schwefelsäure ausgeführt:

0,2216 g des bei 95—97° C. getrockneten Acetyltetraäthylquercetins gaben 0,2014 g Tetraäthylquercetin.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_5O_7(C_2H_5)_4(OC_2H_3)$:	Gefunden von Herzig:
Tetraäthylquercetin	90,88%	90,79%	90,65%.

Die Verseifung muß vorsichtig auf dem schwach siedenden Wasserbade ausgeführt werden, da bei dem Erhitzen in stark siedendem Wasserbade das Aethylquercetin zusammenschmilzt und außer der Acetylgruppe auch teilweise Aethylgruppen abgespalten werden.

Die Analysen des Aethylquercetins, das im letzteren Falle bei der Verseifung des Acetyltetraäthylquercetins gewonnen wurde, gaben:

1. 0,1154 g Substanz, bei 95—97° C. getrocknet, lieferten 0,2688 g CO_2 und 0,0602 g H_2O.

2. 0,1680 g lieferten 0,3950 g CO_2 und 0,0862 g H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für	
	1.	2.	$C_{15}H_8O_7(C_2H_5)_2$:	$C_{15}H_7O_7(C_2H_5)_3$:
C	63,53	64,12%	65,66%	65,26%
H	5,83	5,74 „	5,06 „	5,74 „.

Diese Analysen zeigen, daß beim Spalten des Acetyltetraäthylquercetins bei zu hoher Temperatur Diäthylquercetin bezw. ein Gemisch aus Diäthyl- und Triäthylquercetin erhalten worden war.

Vergleicht man die Ergebnisse der Untersuchung der Aethylderivate des Rutin-Quercetins mit denen von Herzig für das Quercetin aus dem Quercitrin, so findet man eine volle Uebereinstimmung. Das Rutin-Quercetin liefert ebenso ein gelbes Tetraäthylquercetin, das sich noch acetylieren läßt und weißes Acetyltetraäthylquercetin bildet. Was die Aethylierung an sich und die Bildung des von Herzig nicht beschriebenen Triäthylquercetins betrifft, so verläuft dieselbe nach meinen Versuchen auch bei dem Quercetin aus dem Quercitrin in des gleichen Weise, und zwar auch mit der Bildung des Triäthylquercetins als Zwischenprodukt. (Fortsetzung folgt.)

Anzeigen.

1/1 Seite zum Preise von M 50.– ; 1/2 Seite zum Preise von M 30.–; 1/4 Seite zum Preise von M 20.–; 1/8 Seite zum Preise von M 10.—. Die Grundschrift ist Petit. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 4200 M 10. —. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Soeben erschien:

Fischer, Prof. Dr. B., Lehrbuch der Chemie für Pharmazeuten. Mit besonderer Berücksichtigung der Vorbereitung zum Gehilfen-Examen.

Fünfte, vermehrte Auflage. Mit 115 in den Text gedruckten Holzschnitten. 8°. 1904. geh. M 15.—; in Leinwand gebunden M 16.40.

Signirapparat allein. Erfindung des Pharmazeut. **J. Pospisil, Stefanau-Olmütz.** Unbezahlbar zum vorschriftsmässigen Signiren der Standgefässe, Schubladen, Preisnotiren etc. liefert schöne, dauerhafte Schilder in allen vorkommenden Grössen in schwarzer, rother und weisser Schrift. **Muster gratis.** Andere Signirapparate sind Nachahmungen. [3

Extr. Filicis Ph. G. IV. Frisch bereitet. **Dr. Weppen & Lüders,** Blankenburg a. Harz. [5

[6

Diese Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften (in der Regel monatlich einmal) in einem jährlichen Umfange von 40 bis 50 Bogen. Ladenpreis für den Jahrgang Mk. 12,– .

Alle Beiträge für das „Archiv" sind an die

Archiv-Redaktion

Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. *E. Schmidt* in Marburg (Hessen) oder Herrn Geh. Med.-Rat Professor Dr. *H. Beckurts* in Braunschweig, alle die Anzeigen u. s. w., überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an den

Deutschen Apotheker-Verein

Berlin C. 2, Neue Friedrichstr. 43

einzusenden.

Vierteljahresschrift für praktische Pharmazie.

Von dieser mit großem Beifall aufgenommenen Zeitschrift erscheint demnächst

das zweite Heft.

Wer noch nicht abonniert ist, dieses Heft aber pünktlich zu erhalten wünscht, wird gut tun, recht bald bei seinem Postamte zu abonnieren. Ein Bestellschein lag dem Probehefte bei. Jährlicher Bezugspreis 5 Mark (ausschl. Bestellgeld).

Chemische Fabrik von Heyden
Radebeul-Dresden.

Originalprodukte „HEYDEN"

von uns in die Medizin eingeführt:

Salicylsäure, salicylsaures Natrium, Salol, Creosotal, Duotal, Xeroform, Orphol, Acoin, Collargolum, Itrol, Solveol etc.

Neu: **Salocreol,**

zur äußerlichen Behandlung rheumatischer Erkrankungen und skrofulöser Drüsenanschwellungen.

Neu: **Gebrauchsfertige Nährklistiere**

nach Prof. Dr. Schmidt.

Neu: **Calodal,**

Eiweißpräparat zur subkutanen und rektalen Ernährung, sowie per os.

Wir liefern in bester Qualität **Acetylsalicylsäure**

in Substanz und als leicht zerfallende Tabletten,

Guajacol, cryst. und liquid., **salicylsaures Wismut, Benzonaphtol, Betol, Phenacetin, Lactophenin, Hexamethylentetramin, Diacetylmorphinum hydrochlor., Kalium sulfoguaiacolicum** etc.

Verkauf durch den Gross-Drogenhandel.

Druck von Denter & Nicolas, Berlin C., Neue Friedrichstrasse 43.

ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 242. Heft 4.

BERLIN.
Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.
1904.

Ausgegeben den 9. Mai 1904.

INHALT.

Seite

N. Waliaschko, Ueber das Rutin der Gartenraute (Ruta graveolens) (Schluß) 241

K. Dieterich, Zur Säurezahl des Kolophoniums 255

H. Kunz-Krause, Ueber das Vorkommen aliphatisch-alicyklischer Zwitterverbindungen im Pflanzenreiche 256

H. Kunz-Krause und **P. Schelle,** Ueber die Cyklogallipharsäure, eine neue, in den Galläpfeln vorkommende cyklische Fettsäure . . .

E. Schmidt, Ueber das Citropten 288

H. Pommerehne, Ueber das Damascenin 295

O. Keller, Ueber das Damascenin 299

Eingegangene Beiträge.

H. Thoms, Ueber das Matico-Oel.

Derselbe, Ueber die Konstitution des Petersilienapiols und Dillapiols.

A. Tschirch und **O. Saal,** Ueber das Colophonia-Elemi.

Dieselben, Ueber Tacamahaca-Elemi.

Dieselben, Allgemeine Betrachtungen über die Harze der Elemigruppe.

Dieselben, Ueber das echte Tacamahac des Handels.

(Geschlossen den 1. V. 1904.)

Diese Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften (in der Regel monatlich einmal) in einem jährlichen Umfange von 40 bis 50 Bogen. Ladenpreis für den Jahrgang Mk. 12,– .

Alle Beiträge für das „Archiv“ sind an die

Archiv-Redaktion

Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. *E. Schmidt* in Marburg (Hessen) oder Herrn Geh. Med.-Rat Professor Dr. *H. Beckurts* in Braunschweig, alle die Anzeigen u. s. w., überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an den

Deutschen Apotheker-Verein

Berlin C. 2, Neue Friedrichstr. 43

einzusenden.

Methylierung des Quercetins mittelst Dimethylsulfat.

Da das Quercetin durch Jodalkyle nur schwierig alkyliert wird, wie die vorstehenden Versuche von neuem bestätigt haben, schien es von Interesse zu sein, das Verhalten des Quercetins gegen Dimethylsulfat zu prüfen. Nach einigen Vorversuchen wurde zu diesem Zwecke das folgende Verfahren ausgearbeitet. 4 g Quercetin wurden in 200 ccm heißem Methylalkohol gelöst, der halb erkalteten Lösung 8 g Dimethylsulfat und hierauf nach und nach 3,6 g Kaliumhydroxyd, in wenig Alkohol gelöst, zugefügt. Als die rotbraun gewordene Flüssigkeit wieder ihre anfängliche gelbe Farbe angenommen hatte, wurden noch einmal die gleichen Mengen von Dimethylsulfat und Kaliumhydroxyd zugefügt und die rotbraune Flüssigkeit hierauf bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Hierbei schied sich aus der wieder lichtgelb gewordenen Lösung ein krystallinischer Niederschlag aus, der aus Trimethylquercetin und methylschwefelsaurem Kalium bestand. Er wurde gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert.

Von der Mutterlauge wurde hierauf der Alkohol bis auf ein kleines Volum abdestilliert und der Rückstand alsdann in Wasser gelöst. Die hierbei ungelöst gebliebene Masse wurde in heißem Methylalkohol gelöst; die Lösung lieferte beim Erkalten ein weiteres Quantum von Trimethylquercetin. Aus der Mutterlauge, die stark eingedampft wurde, schied sich außer einer kleinen Menge von Trimethylquercetin noch eine andere Substanz aus, die sich in Alkohol leichter löste und bei 200° C. schmolz. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren ließ sich letztere Substanz in zwei Körper trennen. Der eine schmolz bei 240° C. und schied sich in feinen, lichtgelben Krystallen aus, die beim langsamen Krystallisieren große Drusen bildeten, der andere dagegen in gelben, matten Nadeln, die bei 175° C. schmolzen. Wegen der geringen Menge, in welcher diese Verbindungen nur erhalten wurden, und der Schwierigkeit, die ihre Trennung darbot, wurden dieselben bisher nicht weiter untersucht. Auf Grund ihres höheren Schmelzpunktes läßt sich jedoch vermuten, daß es sich hierbei um weniger methylierte Quercetine handelt.

Das Trimethylquercetin zeichnet sich durch seine geringe Löslichkeit in Methyl- und Aethylalkohol aus; es krystallisiert aus ihnen in glänzenden, lichtgelben Nadeln. Das in Alkohol gelöste Trimethylquercetin liefert mit Kalihydrat ein hellgelbes, gelatinöses Kaliumsalz, das durch Wasser leicht spaltbar ist. Das Trimethylquercetin schmilzt bei 154° C.

0,1828 g des bei 95—97° C. getrockneten Trimethylquercetins gaben 0,4204 g CO_2 und 0,0780 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_7O_7(CH_3)_8$:
C 62,72%	62,77%
H 4,77 „	4,68 „.

Pentamethylquercetin.

Beim Zusammenmischen der heißen alkoholischen Lösungen des Trimethylquercetins und des Kaliumhydroxyds entsteht das Kaliumsalz des ersteren. Die Lösung wird hellgelb und erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte. Die gallertartige Masse wurde abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen und über Chlorcalcium im Vakuumexsiccator getrocknet. Behufs Darstellung von Pentamethylquercetin wurde dieses trockene Salz in einer Porzellanschale mit einem kleinen Ueberschusse von Dimethylsulfat vorsichtig zerrieben*). Die Reaktion tritt hierbei bald ein, was schon durch das Verschwinden der gelben Farbe des Salzes bemerkbar ist. Am anderen Tage wurde alsdann die weißliche Masse, unter Erwärmen auf dem Wasserbade, mit Wasser behandelt, und die hierdurch ausgeschiedene weiße, voluminöse Substanz schließlich aus Methylalkohol einige Male umkrystallisiert.

Das auf diese Weise gewonnene Methylierungsprodukt des Quercetins, das Pentamethylquercetin, krystallisiert in Gestalt von Körnern von rein weißer Farbe, die unter dem Mikroskope betrachtet, aus feinen, farblosen Prismen bestehen. Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 färbt die alkoholische Lösung dieser Krystalle, sowie die Lösung derselben in Eisessig hellgelb; auch Schwefelsäure färbt die Lösung in Eisessig hellgelb. Diese gelben Lösungen zeigen eine schwache grüne Fluorescenz. Dimethylsulfat löst das Pentamethylquercetin beim Erwärmen ebenfalls zu einer gelben, die grüne Fluorescenz zeigenden Flüssigkeit. Mit Salzsäure und Dimethylsulfat bildet es Oxoniumsalze: orangegelbe Nadeln. Mit Kaliumhydroxyd liefert es kein Salz; die alkoholische Lösung bleibt auf Zusatz von Kaliumhydroxyd fast farblos; die wässerige Kalilauge löst es sogar bei Siedehitze nicht. Das Pentamethylquercetin schmilzt bei 148° C. Bei 105° C. verliert es ein Molekül Krystallwasser.

0,1584 g Pentamethylquercetin verloren bei 105° C. 0,0082 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_5O_7(CH_3)_5 + H_2O$:
H_2O 4,60%	4,62%.

0,1978 g getrocknete Substanz gaben 0,4668 g CO_2 und 0,0952 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_5O_7(CH_3)_5$:
C 64,36%	64,49%
H 5,38 „	5,41 „.

*) Anm.: Man muß besonders die Augen vor den Dämpfen des Dimethylsulfats, die sehr ätzend wirken, schützen; auch die Einatmung dieser Dämpfe ist schädlich, da das Dimethylsulfat durch Feuchtigkeit unter Bildung von freier Schwefelsäure zersetzt wird.

Aus dieser Analyse geht hervor, daß diese Substanz wirklich ein Pentamethylquercetin, $C_{15}H_5O_7(CH_3)_5$, das dem bereits früher bekannten Pentaäthylquercetin entspricht, ist.

Spaltung des Quercetins mit KOH.

Die Bildung von Phloroglucin und Protokatechusäure bei der Einwirkung des Alkali wird seit den grundlegenden Versuchen von Hlasiwetz als wichtiges Kennzeichen für das Quercetin betrachtet. Dieselben Produkte liefert beim Spalten mit Alkalien auch das Quercetin aus dem Rutin. Diese Spaltung wurde sowohl durch Schmelzen des Rutin-Quercetins mit Kalihydrat, als auch durch Oxydation desselben durch Luftsauerstoff nach Herzig (Wien. ak. Ber. 92, II, 1029, 1030 [1885]) bewirkt. Auch bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Rutin-Quercetin wurden Phloroglucin und Protokatechusäure als Spaltungsprodukte erhalten.

Die Identifizierung der Protokatechusäure erfolgte durch die Krystallform, den Schmelzpunkt und durch das Verhalten gegen Eisenchlorid- und Natriumkarbonatlösung. Der Nachweis des Phloroglucins wurde durch die Fichtenspan- und die Vanillinreaktion erbracht.

Die Spaltung des Rutin-Quercetins durch Aetzalkalien verläuft nicht glatt; sie ist begleitet von der Bildung beträchtlicher Mengen brauner Nebenprodukte, welche die Reinigung des Phloroglucins und Protokatechusäure sehr erschweren.

Zucker-Spaltungsprodukte des Rutins.

Nach der Spaltung des Rutins mit Mineralsäuren und dem Auskrystallisieren des Quercetins resultiert eine zuckerhaltige Lösung, welche die Fehling'sche Flüssigkeit stark reduziert. Zur Gewinnung und Erforschung dieser zuckerartigen Spaltungsprodukte wurde das Rutin durch einstündiges, bei späteren Versuchen durch halbstündiges Kochen mit 1%iger Schwefelsäure zerlegt. Nachdem das Quercetin auskrystallisiert und abfiltriert war, befreite ich die Flüssigkeit von Schwefelsäure mittelst Baryumkarbonat, dampfte auf dem Wasserbade auf ein kleines Volum ein, filtrierte von dem abermals ausgeschiedenen Baryumkarbonat und -sulfat ab und dampfte schließlich bis zur Sirupdicke ein. Der gelbliche Sirup wurde alsdann, nachdem er einige Tage ohne zu krystallisieren gestanden hatte, mit einem Kryställchen Rhamnose aus Quercitrin geimpft. Schon nach Verlauf von zwei bis drei Stunden fing sich hierdurch aus dem Sirupe reichlich Rhamnose, in schönen, mehr oder weniger großen Krystallen, an auszuscheiden. Nach einigen Tagen, als die Krystalle aufgehört hatten, sich weiter zu vermehren, wurden sie abgesaugt und mit wenig 75%igem Alkohol ge-

waschen. Die alkoholische Lösung des Sirups wurde wieder auf dem Wasserbade eingedampft, mit Rhamnose geimpft und von neuem der Krystallisation überlassen. Diese Manipulationen wurden noch einige Male wiederholt. Die so erhaltene Rhamnose wurde nacheinander aus Wasser, Alkohol und schließlich wieder aus Wasser so lange umkrystallisiert, bis sie sich in Wasser vollständig klar und farblos löste. Die aus dem Rutin erhaltene Rhamnose krystallisiert in gut ausgebildeten, farblosen, glänzenden, oft ziemlich großen Krystallen, die angenehm süß schmecken und sich in Wasser und heißem Alkohol leicht lösen. Sie schmilzt bei 92—93° C., nach Liebermann und Hörmann (Ann. 196, 326 [1879]) auch bei 92—93° C.

0,2354 g der exsiccatortrockenen Rhamnose gaben 0,3404 g CO_2 und 0,1626 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{12}O_5 + H_2O$:
C 39,44%	39,54%
H 7,73 „	7,75 „.

Mit essigsaurem Phenylhydrazin liefert die Rutin-Rhamnose ein Osazon, das bei 181° C. schmilzt. Nach Fischer und Tafel (Ber. 20, 1091 [1887]) schmilzt Rhamnoseosazon bei 180° C.

Die Rhamnose lenkt in wässeriger Lösung den polarisierten Lichtstrahl nach rechts ab, und zwar zeigt sie schwache Multirotation. Die bezüglichen Beobachtungen wurden im Halbschattenapparate von Laurent bei 20° C. in 1 dm langem Rohre ausgeführt. Das mit der Zuckerlösung gefüllte Rohr wurde während der Beobachtungszeit bei 20° C. in demselben dunkelen Raume aufbewahrt. Bei den einzelnen Bestimmungen wurde das Mittel aus je 12 Ablesungen genommen.

Für die Lösung (0,8998 g Rhamnosehydrat in 10,6948 g Wasser), die 7,76% Rhamnosehydrat enthielt, und ein spez. Gew. $d_4^{20} = 1{,}0213$ hatte, wurde gefunden:

Zeit nach dem Lösen	α	$[\alpha]_D^{20}$
30 Minuten	+ 0,600°	+ 7,571°
14 Stunden	+ 0,667°	+ 8,416°
24 „	+ 0,667°	+ 8,416°
48 „	+ 0,719°	+ 9,272°
3 Tage	+ 0,711°	+ 8,977°
5 „	+ 0,671°	+ 8,486°
6 „	+ 0,667°	+ 8,416°.

Die spezifische Drehung wurde nach der bekannten Formel berechnet:

$$[\alpha]_D = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot p \cdot d}.$$

Von Schnell und Tollens (Ann. 271, 61 [1892]) wurde, 30 Minuten nach dem Lösen bei 20° C. und 10% Gehalt, die spezifische Drehung zu + 7,44° gefunden; nach 1 Stunde und 6 Minuten wurde

sie konstant, und zwar für Rhamnosehydrat, $C_6H_{12}O_5 + H_2O$: $+8.5^0$, für wasserfreie Rhamnose: $+9.43^0$. Von mir wurde für Rhamnosehydrat aus Rutin $+8,42^0$ und für wasserfreie Rhamnose $+9,40^0$ gefunden.

Die Erscheinung der Zunahme und alsdann der Abnahme der Drehkraft beobachtete auch Wachs (Diss., S. 26) bei Rhamnose aus Quercitrin. Am zweiten Tage fand er bei 17° C. die spezifische Drehung $+8.83^0$. Berücksichtigt man, daß die Rhamnosedrehung mit der Temperaturerhöhung um 1° um 0,035° abnimmt, so ist die von Wachs ermittelte spezifische Drehung bei 20° C. $+8,725^0$, was ziemlich gut mit obiger Bestimmung und mit der von Schnell und Tollens ausgeführten übereinstimmt.

Beim Kochen des Rutins mit 12%iger Salzsäure befindet sich im Destillat Methylfurfurol, das mit Phloroglucin einen braunroten Niederschlag liefert. Auf dieser Reaktion basiert die quantitative Bestimmung der Methylpentosen, welche von Votoček ausgearbeitet ist. Da mir nur ein Referat (Chem. Zentralbl. 1899, I, 642) dieser Arbeit, in welchem der Faktor zur Rhamnoseberechnung nicht angegeben ist, zugänglich war, so mußte ich selbst die Methode nochmals ausarbeiten und den Faktor ermitteln. Zu diesem Zwecke wurden drei Bestimmungen mit exsiccatortrockener Rhamnose unter Versuchsbedingungen ausgeführt, die den von Tollens und Krüger für Pentosebestimmung angegebenen ähnlich waren.

0,3 g Rhamnosehydrat wurde mit 100 ccm 12½%iger Salzsäure in einem Kolben von 250—300 ccm Inhalt gekocht und das Destillat in einem Maßzylinder gesammelt. Nachdem je 30 ccm abdestilliert waren, ließ ich durch einen Scheidetrichter wieder 30 ccm Salzsäure in den Kolben zufließen. Um das lästige Stoßen beim Sieden zu beseitigen, tat ich einige Stücke poröser Tonteller in den Kolben und erhitzte dann im Asbest-Luftbade. Das Destillieren wurde so lange fortgesetzt, bis 400 ccm innerhalb von 5 Stunden übergegangen waren. Das Destillat wurde hierauf mit 0,2—0,3 g Phloroglucin, gelöst in Salzsäure, versetzt, mit Salzsäure von 12% auf 500 ccm aufgefüllt und 24 Stunden lang stehen gelassen. Der ausgeschiedene braunrote Niederschlag wurde alsdann auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit 100 ccm Wasser ausgewaschen, bei 95—97° C. getrocknet und gewogen. Das Gewicht der angewendeten Rhamnose dividiert durch das Gewicht des erhaltenen Phloroglucids gibt alsdann den gewünschten Faktor.

1. 0,3028 g Rhamnosehydrat gaben 0,1454 g Phloroglucid
2. 0,3072 „ „ „ 0,1656 „ „
3. 0,3188 „ „ „ 0,1732 „ „

$$\text{Faktor} = \frac{\text{Rhamnose}}{\text{Phloroglucid}}$$

1.	2.	3.	Mittel:
2,0826	1,8551	1,8406	1,93.

Unter Anwendung von obigem Verfahren wurden für Rutin folgende Werte gefunden:

1. 0,9826 g des bei 110° getrockneten Rutius gaben 0,1016 g Phloroglucid.
2. 1,0586 g gaben 0,1210 g Phloroglucid.
3. 0,9422 „ „ 0,1122 „ „
4. 0,9426 „ „ 0,1236 „ „

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$C_{27}H_{30}O_{16}$:
Rhamnosehydrat	19,96	22,06	22,98	25,31%	29,84%.

Die gefundenen Zahlen stimmen nur annähernd mit den berechneten überein, immerhin zeigen sie, daß das Molekül des Rutins nicht mehr als ein Molekül Rhamnose enthält. (Vgl. S. 215.)

Nach der Ausscheidung der Rhamnose verblieb noch eine beträchtliche Menge eines Sirups, der scheinbar ganz unkrystallisierbar war. Bei dem Auflösen dieses Sirups in heißem, starkem Alkohol blieb eine braungelbe, gummiähnliche Masse von widerlichem Geschmack ungelöst. Da die wässerige Lösung dieser Masse mit Schwefelsäure eine reichliche Menge von Baryumsulfat ausschied, versuchte ich das Baryum durch Einleiten von Kohlensäure zu entfernen, jedoch ohne Erfolg. Schwefelsäure schied zwar das Baryum aus, jedoch entstand beim Entfernen des Schwefelsäureüberschusses mit Baryumkarbonat wieder das anfängliche Baryum enthaltende Produkt.

Die Beständigkeit dieser Baryumverbindung gegen Kohlensäure ließ die Gegenwart von zuckerschwefelsaurem Baryum vermuten. Diese Annahme wurde durch folgende Reaktionen bestätigt. Das gummiartige Produkt lieferte bei der Oxydation mit Salpetersäure direkt Baryumsulfat; beim Verdampfen mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade bildete sich Kohle, infolge der Verkohlung des Zuckers durch die frei gewordene Schwefelsäure; die Kohle, welche beim vorsichtigen Glühen im Tiegel erhalten wird, gibt mit Salzsäure auf Silberblech befeuchtet, einen dunkelen Fleck. Diese Reaktionen zeigen, daß das gummiartige, in Wasser leicht lösliche Produkt, Baryum und Schwefelsäure enthält. Das hier anscheinend vorliegende zuckerschwefelsaure Salz des Baryums geht in kleiner Menge auch in die Krystalle der Rhamnose über und kann daraus nur durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser entfernt werden.

In der Literatur befinden sich auch bereits Anhaltspunkte, daß die durch Spaltung der Glykoside mit Schwefelsäure erhaltenen Sirupe eine in Alkohol unlösliche Substanz enthalten, jedoch ohne Angaben ihrer Zusammensetzung. So gibt Wachs an, daß sich bei der Reinigung

der Rhamnose aus Quercitrin durch Lösen in Alkohol eine gelatinöse Masse ausscheidet, die beim Trocknen ein Pulver bildet. Auch Liebermann und Hörmann (Ann. 199, 324, [1879]) erhielten diese Substanz bei der Reinigung des Zuckers aus Xanthorhamnin mit Alkohol; sie beschrieben dieses Produkt als weißliche, sich zusammenballende, in Alkohol unlösliche Flocken. Ihrer Meinung nach verhindert diese Substanz sehr das Krystallisieren des Zuckers.

Die Bildung der Zuckerschwefelsäure ist abhängig von den Versuchsbedingungen, sie tritt daher nicht immer in gleicher Menge auf. Die größte Menge von diesem Nebenprodukte erhielt ich in dem Sirup, der bei der langsamen Spaltung des Rutins auf dem Dampfbade gewonnen wurde; bei der Spaltung durch Kochen mit Säure bildete sich nur eine kleinere Menge davon.

Die zur Spaltung des Rutins angewendete Schwefelsäure bleibt allem Anschein nach auch nicht ohne Einwirkung auf das Quercetin. Die alkoholische Lösung des Sirups zeigte nämlich nach dem Abdestillieren des Alkohols und Lösen des Rückstandes in wenig Wasser eine deutliche grüne Fluorescenz. Vermutlich findet die Bildung einer Sulfosäure des Quercetins statt, wenigstens zeigt Quercetin selbst, beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure eine ähnliche Fluorescenz. Die Sirupe, die durch Spalten des Rutins mit Salzsäure gewonnen waren, zeigten dagegen keine Fluorescenz. Mit der Bildung dieser Verbindung dürfte auch im Zusammenhang stehen, daß kleine Mengen des Quercetins, ungeachtet seiner Unlöslichkeit in Wasser, bei der Schwefelsäurespaltung stets in Lösung bleiben (siehe S. 230). Die Anwesenheit des Quercetins in jener Lösung wird nicht nur durch die gelbe Farbe der Sirupe angezeigt, sondern auch dadurch, daß beim Oxydieren des Sirups mit Salpetersäure sich eine kleine Menge einer Nitroverbindung bildet, die in dem Verhalten der Pikrinsäure*) ähnlich ist. Eine ähnliche Beobachtung hat auch Mandelin (Pharm. Ztschr. f. Rußland 1883 Jahrg., 329) bei der Untersuchung des Sirups gemacht, der bei der Spaltung des Violaquercitrins mit Schwefelsäure gewonnen wurde. Mandelin nahm jedoch an, daß die Fluorescenz des Sirups von einer anderen Substanz herrührte, die er mit Chloroform in geringer Menge aus dem Sirupe ausziehen konnte. Dieselbe war löslich in Wasser und lieferte beim Zusatz von etwas Alkali eine bläuliche Fluorescenz. Die Beobachtung von Mandelin wurde auch von Wachs bestätigt, der die fluorescierende Substanz richtiger nur als eine Verunreinigung ansprach.

*) Anm.: Durch dieses Verhalten des Quercetins finden die eigentümlichen Beobachtungen von Zwenger und Dronke über die Einwirkung der Salpetersäure auf Robiniuzucker eine Erklärung (siehe S. 221).

Glukose.

Der durch wiederholtes Lösen in Alkohol gereinigte Sirup der zuckerartigen Rutinspaltungsprodukte konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden; bei sehr langem Stehen schied sich nur noch eine kleine Menge von Rhamnosekrystallen aus. Derselbe wurde daher direkt auf die Anwesenheit von anderen Zuckerarten geprüft.

Die wässerige Lösung des unkrystallisierbaren Sirups gärte leicht mit Bierhefe. Nach Zwenger und Dronke gärt der Sirup aus dem Rutin mit Hefe nicht.

Die Gärungsfähigkeit des fraglichen Sirups, die Rhamnose nicht besitzt, wies auf die Anwesenheit eines anderen Zuckers hin. Zur Kennzeichnung desselben wurde ein Teil des Sirups in Wasser gelöst und mit der Lösung von essigsauren Phenylhydrazin versetzt. Nachdem beim Stehen in der Kälte kein (Mannose) Hydrazon gebildet war, wurde das Gemisch auf dem Wasserbade $^1/_2$ Stunde lang erhitzt. Das ausgeschiedene Osazon wurde nach dem Erkalten abfiltriert, dem Filtrate noch die Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin zugefügt und das Gemisch von neuem $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Auf diese Weise wurden mehrere Osazonfraktionen erhalten, von denen die letzten ziemlich stark braun gefärbt waren und im wesentlichen nur Rhamnoseosazon enthielten. Die erste, ziemlich reine Fraktion bestand aus einem Gemisch von Osazonen; sie schmolz bei 192—195° C. Um sie zu trennen, wurde das Gemisch nach Will (Ber. 20, 1186 [1887]) mit heißem Aceton behandelt, in dem das Rhamnoseosazon sich leicht löst, Glykosazon aber sehr schwer löslich ist. Nach dem Erkalten wurde die Auflösung von dem ungelöst gebliebenen Teil abfiltriert, das Aceton von der Lösung ganz abdestilliert und die erhaltene braune Masse schließlich einige Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Auf diese Weise erhielt ich gelbe Nadeln des Rhamnosazons, die bei 181° C. schmolzen.

Das Osazon, das im Acetone ungelöst geblieben war, wurde einige Male aus Alkohol, in dem es ziemlich schwer löslich war, umkrystallisiert. Es resultierte hierbei in gelben Nadeln, die bei 205° C. schmolzen. Die Schmelzpunktbestimmung wurde gleichzeitig mit Glykosazon ausgeführt. In beiden Kapillaren schmolzen die Osazone in demselben Augenblick unter Bildung einer schwarzen Flüssigkeit.

0,1606 g des bei 95—97° C. getrockneten Osazons gaben 0,3552 g CO_2 und 0,0926 g H_2O.

0,1488 g gaben bei 19° C. und 758 mm 20,5 ccm N.

Gefunden:		Berechnet für $C_6H_{10}O_4(N_2H{\cdot}C_6H_5)_2$:
C	60,32%	60,28%
H	6,45 „	6,19 „
N	15,72 „	15,67 „.

0,1 g Osazon in 12 g Eisessig gelöst, lenkte den polarisierten Lichtstrahl in einem 1 dm-Rohr nach links um 0,770° ab. Eine genauere Ablesung des Drehungswinkels konnte nicht ausgeführt werden, da die gelbe Lösung ziemlich wenig Licht durchgehen ließ. Nach E. Fischer dreht das Glykosazon unter diesen Umständen 0,85° nach links. (Tollens, Handb. d. Kohlenh. Bd. II, 132.)

Nach Zwenger und Dronke zeigt der Sirup aus dem Rutin keine Drehung der Polarisationsebene.

Um die von mir beobachtete Drehkraft des Sirups zu ermitteln, wurden 1,8602 g des bei 110° C. getrockneten Rutins mit Salzsäure gespalten, das von dem Quercetin getrennte Filtrat mit Kaliumhydroxyd neutralisiert, alsdann ganz schwach mit Essigsäure angesäuert und auf ein kleines Volumen eingedampft. Die eingedampfte Flüssigkeit wurde mit frisch bereitetem Aluminiumhydroxyd geklärt und bis auf 50 ccm aufgefüllt. Auf diese Weise wurden 50 ccm einer Lösung des Rutinzuckers erhalten, die nach der Berechnung enthielt:

0,5551 g Rhamnosehydrat, $C_6H_{12}O_5 + H_2O$, und
0,6039 „ Glykosehydrat, $C_6H_{12}O_6 + H_2O$.

Die Bestimmung der Drehung wurde in dem Laurent'schen Apparate, und zwar in 2 dm langem Rohr bei 20° C. ausgeführt:

Gefunden:	Berechnet:
α_D^{20} 1,19°	1,24°.

Die Berechnung geschah unter der Annahme, daß die Drehkraft des Sirups die Summe der Drehkräfte der oben angeführten Mengen des Rhamnosehydrats und Glykosehydrats entspricht. $[\alpha]_D$ wurde für Rhamnosehydrat zu + 8,416°, für Glykosehydrat zu + 47,73° angenommen.

Die Untersuchung des Osazons lehrt, daß es mit dem Glykosazon identisch ist. Von den bisher bekannten Kohlenhydraten liefern das Glykosazon mit dem Schmelzpunkte bei 205° C. nur Mannose, Lävulose und Glykose (Dextrose).

Die Anwesenheit der Mannose ist ausgeschlossen, da der fragliche Sirup in der Kälte kein Hydrazon mit essigsaurem Phenylhydrazin liefert, was für Mannose charakteristisch ist.

Die Rechtsdrehung des Rutinsirups macht auch die Anwesenheit der Lävulose unwahrscheinlich. Es bleibt somit nur die Glykose übrig. Ihre Anwesenheit wird durch Bestimmung der Drehkraft des Sirups bestätigt und definitiv durch die Bildung der Zuckersäure beim Oxydieren mit Salpetersäure nach Gans und Tollens (Ann. 249, 215) bewiesen. 5 g dicken, nicht krystallisierbaren Sirups wurden in 25 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,15 gelöst und in einem Bechergläschen auf ein kleines Volumen eingedampft. Die erzielte gelbe Flüssigkeit,

die zum nächsten Tage stehen gelassen war, lieferte keine Krystalle von Schleimsäure, wodurch die Abwesenheit der Galaktose nachgewiesen war. Das Oxydationsprodukt wurde daher mit Kaliumkarbonat neutralisiert, die Lösung bis zur Sirupdicke eingedampft, mit Essigsäure angesäuert und an einem kühlen Orte krystallisieren gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesogen und mit Wasser, um oxalsaures Kalium zu entfernen, ausgewaschen, wobei eine kleine Menge von saurem zuckersaurem Kalium zurückblieb, welches durch mikrochemische Reaktionen nach Behrens (H. Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen, 4. Heft, S. 63 [1897]) weiter identifiziert wurde.

Die gesättigte Lösung des Kaliumbisaccharats lieferte amorphe Niederschläge mit Silbernitrat und Bleiacetat, dagegen keine Niederschläge mit Salzen des Zinks, Cadmiums, Baryums, Strontiums und Calciums. Beim Zusatz von Essigsäure, nach vorhergegangener Neutralisation mit Natriumkarbonat und Einengen lieferte die Kaliumbisaccharatlösung die schwer löslichen Krystalle von Kaliumbisaccharat in Gestalt dicker, trapezförmiger Tafeln; mit Cäsiumchlorid bildete die Kaliumbisaccharatlösung Krystalle von Cäsiumbisaccharat: farblose, glashelle Tafeln, meist symmetrisch sechsseitig ausgebildet, mit stark hervortretender Zonenstruktur, und mit Thallonitrat bildete sich Thallobisaccharat in trapezförmigen oder langgestreckten Sechsecken. Zum Vergleiche wurde diese Reaktion auch mit Zuckersäure, die aus Rohrzucker dargestellt war, ausgeführt.

Auffallender Weise gab der aus Rutin erhaltene Zuckersirup die Reaktion von Seliwanon (Ber. 20, I, 181 [1887]) auf Lävulose, die nach Neuberg (Ztschr. f. physiol. Chem. 31, 566 [1900]) überhaupt für Ketosen charakteristisch ist. Die Reaktion wurde nach Vorschrift von Tollens (Handb. d. Kohlenh., Bd. II, 132) ausgeführt. Einige Tropfen des fraglichen Sirups wurden in Salzsäure vom spez. Gew. 1,19, die vorher mit 2 Volum Wasser verdünnt war, gelöst, in diese Lösung einige Krystalle Resorcin eingetragen, und das Gemisch im Reagensglase 1—2 Minuten im Wasserbade erhitzt. Hierbei trat eine anfangs schwache, bald jedoch intensiver werdende dunkelrote Färbung auf. Beim Erkalten schied sich aus der Flüssigkeit ein rotbrauner Niederschlag ab. Diese Reaktion wurde gleichzeitig mit der Lösung von Lävulose und mit drei Zuckersirupen verschiedener Darstellung ausgeführt. Der eine derselben wurde durch Spaltung des Rutins mit Schwefelsäure, Behandeln des quercetinfreien Spaltungsproduktes mit $BaCO_3$ und Reinigen desselben mit Alkohol erhalten, die zwei anderen waren durch Spaltung des Rutins mit Salzsäure und durch darauffolgendes Entfernen der Säure in dem einen Falle mit Silberkarbonat,

in dem anderen durch Neutralisieren mit Natriumhydroxyd und schließliches Lösen in Alkohol, gewonnen. Alle drei Sirupe fingen bei der Seliwanow'schen Reaktion an sich fast gleichzeitig zu färben und gaben schließlich eine Rotfärbung, die der durch Lävulose hervorgerufenen sehr ähnlich war. Diese Reaktion erhielt ich dagegen, wie ein Vergleichsversuch zeigte, nicht mit reiner Glykose, Rhamnose (aus Rutin) und mit einem Gemisch aus beiden.

Diese Fähigkeit, die Seliwanow'sche Reaktion zu geben, konnte vielleicht durch die Anwesenheit von Antilävulose, die nach rechts dreht und auch Glykosazon liefert, erklärt werden. Dieser Annahme widersprechen jedoch einige ihrer Eigenschaften, da sie mit Hefe nicht gärt, sie beim Oxydieren mit Salpetersäure keine Zuckersäure liefert und ihr Osazon, in Eisessig gelöst, nach rechts dreht. Der Annahme, daß das Rutinmolekül drei Zuckermoleküle enthält, widerspricht die Elementarzusammensetzung des Rutins, die bei der Spaltung desselben gefundene Quercetinmenge, sowie die Daten der Rhamnosebestimmung. Es bleibt dagegen noch die Möglichkeit, daß die Färbung mit Resorcin durch irgend ein bei der Rutinspaltung in geringer Menge gebildetes Nebenprodukt bedingt wird. Zur Lösung dieser Frage wurde die Seliwanow'sche Reaktion nebeneinander mit Lävulose und mit den Sirupen, welche aus Rutin, Quercitrin und Robinin durch hydrolytische Spaltung erhalten waren, ausgeführt. Der Sirup aus Quercitrin enthält nur Rhamnose, der aus dem Robinin Rhamnose und Galaktose. Bei allen vier Versuchen wurde annähernd die gleiche Färbung beobachtet. Ein gewisser Unterschied war nur in der Schnelligkeit des Färbungseintritts, in der Intensität und in der Nuance der Färbung, sowie in der Menge des sich beim Stehen bildenden Niederschlages zu beobachten. Am schnellsten trat die Färbung gerade mit dem aus Quercitrin erhaltenen reinen Rhamnosesirup ein.

Dieser Versuch beweist, daß die Seliwanow'sche Reaktion durch kleine Mengen von Nebenprodukten, die sich bei der Spaltung der gedachten Rhamnoside bilden, bedingt wird. Das Rutin selbst dürfte, außer Rhamnose und Glykose, keinen anderen Zucker bei der Hydrolyse liefern, die Spaltung dieses Rhamnoglykosides kommt daher durch folgende Formel zum Ausdruck:

$$\underset{\text{Rutin}}{C_{27}H_{30}O_{16}} + 3\,H_2O = \underset{\text{Quercetin}}{C_{15}H_{10}O_7} + \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{Glykose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Ob sich in dem Molekül des Rutins die Rhamnose und die Glykose getrennt oder in Gestalt einer Biose befinden, konnte bisher nicht ermittelt werden. Wie besondere Versuche gezeigt haben, enthält die getrocknete Gartenraute kein Enzym, welches das Glykosid spaltet

die Spaltung mit Säuren liefert aber immer nur Endprodukte. Auch gaben die Versuche das Glykosid zu acetylieren und zu methylieren bisher keine befriedigenden Resultate.

Das Acetylieren des Rutins gelingt sehr leicht und quantitativ durch Kochen desselben mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Beim Behandeln des erstarrten Reaktionsprodukts mit Wasser schied sich vollkommen weißes Acetylrutin ab. Letzteres bildet ein amorphes, weißes Pulver, das sich leicht in allen organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther löst. Es konnte bisher nicht krystallinisch erhalten werden, und wurde daher vorläufig nicht näher untersucht.

Das Methylieren des Rutins wurde mit Dimethylsulfat nach dem Verfahren, welches bei Trimethylquercetin beschrieben ist, ausgeführt. Die Methylierung geht auch ziemlich leicht von statten, aber die Reinigung des Reaktionsproduktes bietet große Schwierigkeiten. Dasselbe ist auch unkrystallisierbar, leicht löslich in Wasser und verändert sich schnell an der Luft, indem es verharzt und sich in eine braune Masse verwandelt. Die Spaltung dieses methylierten Rutins mit Säuren verläuft ebenfalls nicht glatt, da hierbei braune harzartige Produkte auftreten.

Die im vorstehenden niedergelegten Resultate sind das Ergebnis des ersten Teiles meiner Untersuchungen über das Rutin. Ueber den Bau des Rhamno-Glykosids selbst und über die Umlagerungen, welche die sauren Eigenschaften des Quercetins bedingen, sind weitere Untersuchungen im Gange.

Sonstige Bestandteile der Gartenraute.

Gelegentlich der Darstellung des Rutins wurde die Gartenraute beiläufig auch auf einige andere Bestandteile untersucht.

Alkaloid.

Ueber die Anwesenheit eines, allerdings in keiner Weise charakterisierten Alkaloids in der Gartenraute berichtet Dragendorff (Die Heilpflanzen, S. 351, Stuttgart [1898]). Zur Prüfung dieser Angabe wurde ein Liter des wässerigen Auszuges der Gartenraute, der nach der Ausscheidung des Rutins verblieben war, bis zur Sirupdicke eingeengt und mit 1 Liter Alkohol, der vorher mit Salzsäure angesäuert war, vermischt. Von dem filtrierten alkoholischen Auszuge wurde alsdann der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser verdünnt und filtriert. Das Filtrat zeigte Alkaloidreaktionen. Die Ausscheidung des fraglichen Alkaloids aus dieser Lösung erfolgte durch Fällung mit Wismutjodidjodkaliumlösung. Der erhaltene hellrote Niederschlag wurde gesammelt, mit

Wasser ausgewaschen, in Wasser suspendiert und in der Wärme mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Es resultierte hierdurch eine braune Flüssigkeit, die, nach dem Entfernen des Schwefelwasserstoffs, einige Zeit mit Bleikarbonat digeriert wurde. Der Bleiüberschuß wurde hierauf wieder mit H_2S und der Rest des Jodwasserstoffs, nach dem Verjagen des H_2S, mit frisch bereitetem Silberchlorid entfernt. Die so erhaltene Salzsäurelösung vorsichtig eingeengt und schließlich im Exsiccator krystallisieren gelassen. Es krystallisierte jedoch nur Chlorkalium aus, welches durch Alkohol beseitigt wurde. Die alkoholische Lösung wurde jetzt mit kaltgesättigter alkoholischer Sublimatlösung fraktioniert gefällt. Die minder reinen Fraktionen des Sublimatniederschlages zerlegte ich mit H_2S, dampfte die erhaltene Flüssigkeit bis zur Sirupdicke ein, behandelte den Rückstand abermals mit Alkohol und fällte, von neuem fraktioniert, mit Sublimatlösung. Die gereinigten Fraktionen wurden, nach dem Zerlegen mit H_2S, mit Goldchlorid fraktioniert gefällt. Die braunen Niederschläge, welche sich anfänglich bildeten, wurden abfiltriert, die späteren, rein gelb gefärbten aber gesammelt und aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert. Auf diese Weise gelang es das Goldsalz in Gestalt von feinen, hellgelben, zu Drusen gruppierten Nadeln zu erhalten. Der Schmelzpunkt des Goldsalzes lag bei 260° C.

0,1562 g des bei 95—97° C. getrockneten Goldsalzes lieferten 0,0710 g Gold und 0,1998 g AgCl.

Gefunden:	
Au	45,44%
Cl	31,63 „.

Beim Lösen des Goldsalzes in Wasser schied sich eine sehr geringe Menge von Gold aus. Die kleine Menge der Substanz (ca. 0,3 g) erlaubte jedoch nicht, sie weiter zu reinigen, daher sind die angeführten Zahlen nur als annähernde zu betrachten. Immerhin zeigen die ermittelten Werte, daß es sich in der isolierten Base nicht um ein Alkaloid im eigentlichen Sinne, sondern vermutlich nur um Cholin handelt, dessen Golddoppelsalz 44,4% Au und 32,09% Cl enthält.

Rutasäure.

Da die wässerigen Auszüge der Gartenraute stark saure Reaktion zeigen, so wurde versucht, die betreffende Säure zu isolieren. Zu diesem Zwecke wurde 1 *l* Mutterlauge, nach Ausscheidung des Rutins, bis zur Sirupdicke eingeengt und mit salzsäurehaltigem Alkohol ausgezogen. Aus dem alkoholischen Auszuge destillierte ich alsdann den Alkohol ab, verdünnte den Rückstand mit Wasser und schüttelte mit Essigäther aus. Bei dem Verdunsten hinterließ der Essigäther einen

sirupartigen, braunen Rückstand, der, in Alkohol gelöst, der Krystallisation überlassen wurde. Es schied sich jedoch aus dieser Lösung nur etwas Rutin aus. Auch die Versuche, diese Säure durch Ueberführung in das Bleisalz zu reinigen, hatten wenig Erfolg. Es resultierte nur eine klebrige, braune, stark sauer reagierende, harzige Masse, die sich schwer in Wasser und Aether, leicht dagegen in Alkohol löste. Mit den Lösungen von Silbernitrat, Bleiacetat, Baryumhydroxyd, Kupfer- und Zinkacetat lieferte dieses Produkt amorphe Niederschläge.

Auch über das Rutaharz lassen sich vorläufig wenig positive Angaben machen. Wie früher erwähnt, wird die Reinigung des Rutins durch ein grünes Harz, das sich jedoch später als eine weiße, nur durch Chlorophyll grün gefärbte Substanz erwies, sehr erschwert. Das Rutaharz ist fast unlöslich in Wasser; aus den heißen wässerigen Auszügen scheidet es sich mit dem Rutin in Gestalt einer amorphen grünen Masse aus. Dasselbe wurde aus dem Niederschlage mit Benzol ausgezogen und durch Umkrystallisieren aus Alkohol, in dem es in der Kälte schwer löslich ist, in feinen Nadeln gewonnen. Die heiß gesättigten Lösungen erstarren jedoch häufig beim Erkalten zu einer gelatinösen Masse, die bisweilen aus mikroskopisch kleinen Krystallen besteht.

Die cumarinähnliche Verbindung, die von Zwenger und Dronke in der Gartenraute beobachtet wurde, konnte von mir nicht isoliert werden, da das nach dem oben beschriebenen Verfahren dargestellte Rutin frei von dieser Substanz war. Dieselbe blieb in den Mutterlaugen. Bei Kochen derselben mit verdünnter Schwefelsäure entwickelte sich jedoch ein starker Geruch nach Cumarin, woraus hervorgeht, daß die cumarinähnliche Substanz sich in der Gartenraute wohl in Gestalt eines Glykosids vorfindet.

Diese Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Ernst Schmidt unternommen, und teils im Marburger pharmazeutisch-chemischen Institute, teils im pharmazeutischen Laboratorium der Charkower Universität ausgeführt. Ich möchte nicht verfehlen, Herrn Professor Dr. E. Schmidt für die Ueberlassung des Themas, für die Unterstützung bei der Bearbeitung desselben, sowie für das liebenswürdige Entgegenkommen während meiner Tätigkeit im Marburger Institut, meinen besten Dank auszusprechen.

Zur Säurezahl des Kolophoniums.

Von Karl Dieterich-Helfenberg.

(Eingegangen den 16. III. 1904.)

In Heft 2, S. 106 (Fußnote) dieser Zeitschrift teilt A. Tschirch mit, daß er nunmehr gleich mir gefunden hat, daß die S.-Z. d. und S.-Z. ind. beim Kolophonium übereinstimmende Zahlen gibt, wenn man bei der Methode zur Feststellung der indirekten Säurezahl nach K. Dieterich darauf achte, daß bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet und kalt gelöst wird. Meine Originalvorschrift (s. Analyse der Harze, S. 113) lautet:

„1 g fein zerriebenes Kolophonium übergießt man mit 25 ccm alkoholischer $^n/_2$ Kalilauge, läßt zwei Stunden — jedenfalls bis alles gelöst ist — verschlossen stehen und titriert mit $^n/_2$ H_2SO_4 zurück."

Es ist in der Vorschrift weder etwas von Erwärmen der Lösung, noch etwas von einer Titration bei erhöhter Temperatur gesagt; Titrationen zur Säurezahlbestimmung sind ja selbstredend immer bei Zimmertemperatur auszuführen. Es hat also nicht an meiner Methode gelegen, sondern an Herrn Hager, dem Schüler Tschirchs, welcher unberechtigter Weise abänderte und nicht übereinstimmende Zahlen erhalten mußte. Ich konstatiere nunmehr gerne die Uebereinstimmung unserer Werte, nachdem genau nach meiner Methode gearbeitet worden ist. Das Stehenlassen der Lösung ist auch nur im äußersten Falle — d. h. bis zur völligen Lösung, die meist schon eher erfolgt ist — vorgeschrieben. In Bezug auf den theoretischen Wert der S.-Z. ind. möchte ich auf die schönen Arbeiten von Tschirch und Fahrion hinweisen, welche die S.-Z. ind. illusorisch erscheinen lassen, trotzdem sie in praxi — empirisch — sehr gut brauchbar ist und auch im D. A. IV Anwendung findet. Ich hoffe, hierauf in den Helfenberger Annalen zurückzukommen.

Helfenberg, den 15. März 1904.

Arbeiten aus dem chemischen Institut der tierärztlichen Hochschule zu Dresden.

Mitgeteilt von H. Kunz-Krause.

1. Ueber das Vorkommen aliphatisch-alicyklischer Zwitterverbindungen im Pflanzenreich.

Von Hermann Kunz-Krause.

(Eingegangen den 25. III. 1904.)

Bei der fabrikmäßigen Herstellung des Tannins aus Galläpfeln hinterbleibt als Destillationsrückstand des ätherischen Auszugs nach Entfernung der Gallussäure, Ellagsäure usw. eine durch Chlorophyll grün gefärbte, salbenartige Masse von eigentümlichem Geruch, welche sich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol leicht löst und auf dem Wasserbade zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit schmilzt. In verdünnten Laugen ist diese Substanz vollkommen löslich. Säuren bewirken von neuem die Ausscheidung einer flockigen, grünen Masse.

Dieses Nebenprodukt der Tanningewinnung bildete das Ausgangsmaterial zur Gewinnung der weiterhin beschriebenen „Cyklogalliphar-säure“. Dasselbe wurde mir, ebenso wie eine größere Menge der bereits vorgereinigten Säure in entgegenkommendster Weise von dem Hause E. Merck in Darmstadt zur Verfügung gestellt, welchem ich für die mir wiederholt gewordene bereitwillige Unterstützung auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

Diese Säure ist nun in doppelter Hinsicht geeignet, ein besonderes Interesse zu beanspruchen: einerseits als ein bisher noch nicht beobachteter Bestandteil der Galläpfel und andererseits darum, weil in ihr der erste Vertreter einer neuen Gruppe natürlich vorkommender Pflanzenstoffe, nämlich der *cyklischen Fettsäuren* vorliegen dürfte.

Wie die im nachstehenden mitgeteilten Untersuchungsergebnisse zeigen, vereinigt dieser Körper in sich den Charakter der aliphatischen Verbindungen, d. h. der Fettkörper mit demjenigen der aromatischen, bezw. hydroaromatischen Verbindungen, d. h der Benzolreihe, welcher Umstand auch in der gewählten Benennung der Säure als „cyklische Galläpfel-Fettsäure“ zum Ausdruck gebracht ist. Während nun einerseits der experimentelle Beweis für die Existenzfähigkeit derartiger synthetisch gewonnener cyklischer Fettsäuren in den bezüglichen Arbeiten von Knoevenagel[1]) bereits vorliegt, waren

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 288 (1896), S. 334.

natürlich vorkommende Verbindungen mit derartigem Mischcharakter bisher weder im Pflanzen- noch im Tierreich bekannt. Der durch die Untersuchung der Cyklogallipharsäure erstmalig geführte Nachweis der Existenz derartiger Verbindungen — zunächst im Pflanzenreich — dürfte nun aber für die Pflanzen- wie Tierphysiologie von Interesse sein und späterhin von Bedeutung werden. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß derartige aliphatisch- (hydro-) aromatische Mischverbindungen eine allgemeinere Verbreitung im Pflanzen- und Tierreich besitzen. Es ist selbst nicht unwahrscheinlich, daß derartige aliphatisch-alicyklische Zwitterverbindungen die vom Pflanzen- und Tierkörper zunächst — sei es direkt, sei es, unter gleichzeitiger Abspaltung der stickstoffhaltigen Molekularkomplexe, als Produkte regressiver Metamorphose der Eiweißkörper — gebildeten Ausgangsmaterialien darstellen, aus denen durch späteren Zerfall einerseits die eigentlichen Fettkörper und andererseits die rein aromatischen Stoffwechselprodukte der vegetabilischen und tierischen Zelle entstehen[1]): ein Vorgang, welcher nicht zu verwechseln ist mit der hydrolytischen Spaltung der Glykoside und ähnlicher Verbindungen (Hippursäure u. a.), in im wesentlichen in der Mutterverbindung bereits vorgebildete Komponenten.

---

2. Ueber die Cyklogallipharsäure, eine neue, in den Galläpfeln vorkommende, cyklische Fettsäure[2]).

Von Hermann Kunz-Krause und Paul Schelle.

Zur Reindarstellung der Cyklogallipharsäure wurde das in der vorhergehenden Mitteilung erwähnte Rohextrakt in Eisessig gelöst, wobei nur die Säure in Lösung geht. Aus der vom ungelöst bleibenden Chlorophyll abfiltrierten Lösung scheidet sich die Säure in Krystallen aus, welche jedoch noch Essigsäure enthalten. Diese letztere scheint darin die Rolle des Krystallwassers zu spielen, denn die Krystalle gaben bei längerem Liegen an der Luft fast alle Essigsäure wieder

[1]) Eine ausführlichere Begründung dieser Auffassung behalte ich mir vor.

[2]) Auszug aus: Paul Schelle: Beiträge zur Kenntnis der chemischen Bestandteile der Eichengallen. Ueber die Cyklogallipharsäure, eine neue, in den Galläpfeln vorkommende, cyklische Fettsäure. Dissertation Basel, 1903, auf welche für eingehendere Orientierung hiermit verwiesen sei.
H. Kunz-Krause.

ab. Die meist noch schwach gefärbten Krystalle wurden zur Entfernung der letzten Spuren Farbstoff in Alkohol gelöst und längere Zeit bei ca. 30° mit Tierkohle digeriert. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert die Substanz in Form kleiner, glänzender, zu Bündeln vereinigter Prismen aus. Am geeignetsten zur Gewinnung schöner Krystallisationen erwies sich jedoch Petroläther, aus welcher Lösung der Körper in atlasglänzenden, zu kleinen Schuppen vereinigten und fettig anzufühlenden Prismen erhalten wird.

Die Substanz ist völlig unlöslich in Wasser, löslich dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Eisessig. Die alkoholische Lösung zeigt deutlich saure Reaktion. Auf Zusatz von Wasser fällt daraus die Cyklogallipharsäure in weißen Flocken wieder aus, welche auf Zusatz von wenig Alkali leicht von neuem in Lösung gebracht werden können. Ebenso wird der Körper von wässeriger Kali- bezw. Natronlauge, und von Ammoniak zu neutral reagierenden Flüssigkeiten gelöst. Die neutralen Alkalisalze wurden derart gewonnen, daß die betreffende wässerige Alkalilösung mit einem Ueberschuß der Säure digeriert und von dem ungelöst gebliebenen Säureanteile nach dem Erkalten durch Filtration getrennt wurde. Alle diese Lösungen schäumen beim Schütteln stark und erstarren bei genügender Konzentration zu seifenleimähnlichen Gallerten. Säuren scheiden daraus die Verbindung mit ihren ursprünglichen Eigenschaften wieder aus. Die alkoholische Lösung hinterläßt auf Filtrierpapier nach Verdunsten des Lösungsmittels einen nicht verschwindenden Fleck. Die Verbindung teilt hiernach insoweit die Eigenschaften der eigentlichen, d. h. aliphatischen Fettsäuren. In den wässerigen, neutral reagierenden Lösungen der Alkalisalze der Cyklogallipharsäure bewirken die Salze der alkalischen Erd- wie der Schwermetalle charakteristische, meist farblose Fällungen. Von besonderem Interesse ist jedoch das Verhalten der Cyklogallipharsäure zu Ferrichlorid.

Versetzt man die neutrale, wässerige Lösung eines Alkalisalzes der Säure mit Ferrichlorid, so entsteht ein blaugefärbter Niederschlag, welcher von Alkohol zu einer schön blauviolett gefärbten Flüssigkeit gelöst wird. Ebenso nimmt die alkoholische Lösung der freien Säure auf Zusatz einer Spur Ferrichlorid sofort eine intensiv blauviolette Färbung an. Durch dieses Verhalten sind nun aber bekanntlich gewisse cyklische, d. h. aromatische Verbindungen, welche eine Hydroxylgruppe, und zwar meist in Ortho-Stellung[1]) enthalten,

[1]) Nickel, Die Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen, S. 66 ff.

charakterisiert. Hiernach erschien die Gegenwart eines analog zusammengesetzten cyklischen Atomkomplexes neben einem durch das im vorhergehenden mitgeteilte sonstige Verhalten angedeuteten aliphatischen Kerne im Molekül der Cyklogallipharsäure mehr als wahrscheinlich.

Der weitere Vergleich der Cyklogallipharsäure mit den von Knoevenagel[1]) synthetisch gewonnenen Verbindungen zeigt nun aber weiterhin, daß für dieselben nicht nur eine Konstitutionsanalogie in der oben angedeuteten Richtung angenommen werden darf, sondern daß dieselbe, wenigstens bei einigen der von Knoevenagel künstlich dargestellten Verbindungen, durch die gleichen bezw. ähnliche Farbenreaktionen mit Ferrichlorid, wie auch durch ein analoges Verhalten — so unter anderem beim Erhitzen — zum Ausdruck kommt. Charakteristisch ist ferner auch das Verhalten der Cyklogallipharsäure zu konzentrierter Schwefelsäure. Dieselbe löst sich darin nach Art der cyklischen Verbindungen farblos und unter Bildung einer auch in Wasser löslichen Sulfosäure.

Die Cyklogallipharsäure schmilzt im Capillarröhrchen glatt bei 89° zu einer farblosen Flüssigkeit und auch beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt tritt unterhalb 200° anscheinend keine Zersetzung ein. Der Erstarrungspunkt liegt — als Mittel aus mehreren Beobachtungen — bei 64—65°. Beim Erhitzen im trockenen Probierröhrchen entweichen anfangs aromatisch riechende, leicht entzündliche Dämpfe. Bei stärkerem Erhitzen, besonders unter Zusatz von Kaliumbisulfat, tritt ein intensiver Geruch nach Acrolein ein. Dieses Auftreten von Acrolein führte zunächst zu der Vermutung, daß der aliphatische Komplex eine den aliphatischen Triglyzeriden, d. h. wirklichen Fetten analoge Konstitution besitzen könnte: eine Annahme, die jedoch dadurch widerlegt wird, daß es weder in wässeriger, noch in alkoholischer Lösung durch bloße Verseifung möglich war, Glyzerin aus dem Molekül der Säure abzuspalten, bezw. nachzuweisen.

Der aliphatische Komplex der Säure enthält sonach weder einen in wässeriger, noch einen in alkoholischer Lösung verseifbaren, nach Art der Glyzeride konstituierten Rest.

Da hiernach das beobachtete Acrolein nicht einem vorhandenen Glyzerinrest entstammen kann, so dürfte die hier zunächst in Frage kommende pyrogene Entstehung dieses Spaltungsproduktes voraussichtlich auf die Anwesenheit einer C—CH = CH-Gruppe im Molekül der Säure zurückzuführen sein: eine Annahme, für welche unter anderem auch die Additionsfähigkeit der Cyklogallipharsäure für Bromwasserstoff und Jod, wie auch ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel spricht.

[1]) Knoevenagel, Ann. d. Chem. u. Pharm. 288 (1896), S. 334.

Zur weiteren Charakterisierung der Cyklogallipharsäure mögen hier noch nachstehende Reaktionen eine Stelle finden:

1. Bromwasser wird durch die alkoholische Lösung der Säure entfärbt, und nach kurzer Zeit bildet sich ein krystallinischer, weißer Niederschlag. 2. Kaliumpermanganat wird durch die schwach alkalische, wässerige Lösung der Säure schon bei gelindem Erwärmen entfärbt. 3. Konzentrierte Salpetersäure färbt die Säure unter Stickoxydentwickelung gelb. 4. Mit konzentrierter Schwefelsäure (1,84) und verdünnter Jodlösung tritt keine Färbung ein. (Reaktion von Gilson[1]). 5. In Chloroform gelöst und mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet, tritt keine Färbung auf. (Cholesterin-Reaktion.) 6. Die Lösung in Essigsäureanhydrid nimmt auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure erst nach längerer Zeit eine grüne Färbung an (Liebermann's Cholesterin-Reaktion).

Zur Elementaranalyse wurde die über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknete Säure verwendet. Die Substanz enthält kein Krystallwasser und ist stickstofffrei. Die Verbrennung erfolgte im Sauerstoffstrom mit vorgelegtem Kupferoxyd.

1. 0,2753 g lieferten 0,7560 g CO_2 und 0,2623 g H_2O.
2. 0,2760 „ „ 0,7579 „ „ „ 0,2660 „ „
3. 0,2495 „ „ 0,6858 „ „ „ 0,2440 „ „

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	Mittel	$C_{21}H_{36}O_3 = 336$:
C:	74,90	74,89	74,94	74,91	75,00
H:	10,58	10,69	10,82	10,69	10,71
O:	14,52	14,42	14,24	14,39	14,29.

Obige Formel: $C_{21}H_{36}O_3$ entspricht, nach den Ergebnissen der Molekulargewichtsbestimmung mittelst der Raoult-Beckmann'schen Methode[2]) zugleich der wirklichen Molekulargröße der Verbindung.

Als Lösungsmittel war nur Phenol verwendbar, da sowohl aus Benzol, wie aus Eisessig die Substanz schon vor dem Erstarren des Lösungsmittels spontan auskrystallisiert.

0,195 g Substanz verursachten in 20,459 g Phenol eine Depression von 0,22°.

Gefunden:	Berechnet:
M: 329,2	336.

Eine weitere Bestätigung der berechneten Formel ergab sich aus der Analyse des Silbersalzes. Dasselbe wird erhalten durch Umsetzen der neutralen Lösung des Kaliumsalzes mit der äquimolekularen

[1]) Flückiger, Arch. d. Pharm. 228 (1890), S. 690.
[2]) Beckmann, Ztschr. f. physik. Chem. 7, III., S. 324.

Menge wässeriger Silbernitratlösung. Es stellt ein weißes, lichtempfindliches, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver dar.

1. 0,5250 g hinterließen 0,1263 g Ag.
2. 0,2576 „ „ 0,0616 „ „

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	Mittel	$C_{21}H_{35}O_8Ag$:
Ag:	24,05	23,91	23,98	24,36.

3. 0,2175 g lieferten 0,4529 g CO_2, 0,1555 g H_2O, und als Rückstand im Schiffchen 0,0525 g Ag.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{35}O_8Ag$:
C: 56,78	56,89
H: 7,94	7,90
Ag: 24,14	24,36.

Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit des Molekulargewichtes lieferte die Bestimmung der Acidität der Cyklogallipharsäure durch Titration mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge nach der Restmethode.

0,615 g der Säure erforderten zur Sättigung 0,04209 g Natrium.

Gefunden:	Berechnet:
336	336.

Analog dem Silbersalz entsteht das Calciumsalz der Säure durch Fällung der neutralen Lösung des Kaliumsalzes mit der äquivalenten Menge Calciumchlorid. Dasselbe bildet einen weißen, in Alkohol löslichen, amorphen Niederschlag und nach dem Trocknen ein ebensolches Pulver. Dasselbe enthält kein Krystallwasser.

0,3201 g gaben 0,0605 g $CaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{21}H_{35}O_3)_2Ca$:
Ca: 5,55	5,63.

Mit dem Nachweis einer Carboxylgruppe ist derart für zwei der im Molekül der Cyklogallipharsäure vorhandenen Sauerstoffatome die Art der Bindung einwandfrei erwiesen.

Hinsichtlich des letzten Sauerstoffatoms lag es angesichts der oben erwähnten charakteristischen Ferrichlorid-Reaktion nahe, in erster Linie an die Gegenwart einer Hydroxylgruppe zu denken, für welche denn auch durch Gewinnung eines Monoacetylderivates der experimentelle Beweis erbracht werden konnte. Demgemäß ergab denn auch die der Vollständigkeit halber nach der Methode von Zeisel[1]) ausgeführte Prüfung auf eine etwa vorhandene Alkoxylgruppe ein negatives Resultat.

[1]) Zeisel, Monatsh. f. Chem. 6 (1885), S. 989.

Acylderivate der Cyklogallipharsäure.

1. Acetylderivat. Die zunächst versuchte Acetylierung der Cyklogallipharsäure nach dem von Liebermann[1]) angegebenen Verfahren lieferte selbst nach dreistündigem Kochen von 3 g Säure mit 10 g Essigsäureanhydrid und 5 g entwässertem Natriumacetat lediglich die schon eingangs erwähnte molekulare Verbindung von Cyklogallipharsäure-Essigsäure. Anders gestalteten sich dagegen die Verhältnisse, als 3 g Säure mit 6 g Essigsäureanhydrid und 3 g entwässertem Natriumacetat während drei Stunden im Druckrohr auf 150° erhitzt wurden. Das Reaktionsprodukt scheidet sich beim Eingießen in Wasser in Form eines braungefärbten Oeles ab. Zur völligen Entfernung des Essigsäureanhydrids wird dasselbe einige Stunden mit Wasser erwärmt und der wässerigen Flüssigkeit nach dem Erkalten der Körper mit Aether entzogen. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium hinterbleibt bei freiwilliger Verdunstung der ätherischen Lösung eine braune, krystallinische Masse, aus deren mit Tierkohle entfärbter alkoholischer Lösung die reine Verbindung in weißen, langen Prismen mit dem Schmp. 71° krystallisiert.

Die alkoholische Lösung dieses Reaktionsproduktes gibt zum Unterschied von der Säure mit Ferrichlorid keine Farbenreaktion mehr. In verdünnten Alkalien ist der Körper vollkommen löslich.

1. 0,2031 g lieferten 0,5426 g CO_2 und 0,1855 g H_2O.
2. 0,1462 „ „ 0,3904 „ „ „ 0,1338 „ „

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	Mittel:	$C_{21}H_{35}(C_2H_3O)O_3$:
C:	72,86	72,82	72,84	73,01
H:	10,14	10,16	10,15	10,05.

Diese Werte erhielten eine weitere Bestätigung durch die Analyse des Silbersalzes, welches auf Zusatz von Silbernitrat zu der neutralen Lösung des Natriumsalzes als weißer, amorpher, lichtempfindlicher Niederschlag erhalten wird.

1. 0,3400 g hinterließen beim Glühen 0,0749 g Ag.
2. 0,1896 „ „ „ „ 0,0416 „ „

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	Mittel:	$C_{21}H_{34}(C_2H_3O)O_3 \cdot Ag$:
Ag:	22,02	21,94	21,98	22,29.

Hiernach lag in diesem Reaktionsprodukt tatsächlich das Monoacetylderivat der Cyklogallipharsäure vor. — Da dieser Befund zugleich den experimentellen Nachweis der Gegenwart

[1]) Liebermann, B. B. 20 (1887), S. 1982.

einer Hydroxylgruppe im Molekül der Säure einschließt, so ergeben sich für die Säure $C_{21}H_{36}O_3$ nunmehr die partiell aufgelösten Formeln:

$$C_{20}H_{35}O \cdot COOH \text{ bezw. } C_{20}H_{34}{<}^{OH}_{COOH}.$$

2. Benzoylderivat. — Der Versuch, zu einem dem Acetylderivat entsprechenden Benzoylderivat zu gelangen, führte weder nach der Methode von Schotten-Baumann mit Benzoylchlorid und 10%iger Natronlauge, noch nach dem von Einhorn empfohlenen Verfahren der Benzoylierung in Pyridin zum Ziele. Im ersteren Falle entsteht ein weicher, salbenartiger Körper, der auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen war; bei der Benzoylierung in Pyridin hingegen lediglich eine äquimolekulare Verbindung von Cyklogallipharsäure mit Pyridin: $C_{21}H_{36}O_3 \cdot C_5H_5N$ mit dem Schmelzpunkt 80°.

Ester der Cyklogallipharsäure.

Der Versuch, nach der besonders bei cyklischen Säuren anwendbaren Methode durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die absolut alkoholische Lösung der Säure das Wasserstoffatom der Karboxylgruppe durch Aethyl zu ersetzen, war erfolglos. Dagegen gelang die Gewinnung des Aethylesters durch Behandeln der absolut äthylalkoholischen Lösung der Säure mit Kaliumhydroxyd und Jodäthyl, indem 6,7 g Säure (1 Mol.) mit 2,24 g Kaliumhydroxyd (2 Mol.), 60 ccm absolutem Aethylalkohol und 6,3 g Jodäthyl (2 Mol.) in einem geräumigen Rundkolben während zwei Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt wurden. Da das Filtrat vom ausgeschiedenen Kaliumjodid mit Eisenchlorid noch eine violette Färbung gab, andererseits aber gerade nach dieser Methode die Möglichkeit des Ersatzes beider Hydroxylwasserstoffatome zu erwarten war, so wurde nochmals Kaliumhydroxyd und Jodäthyl in obigen Mengenverhältnissen zugegeben und abermals während zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Auch nach dieser weiteren Behandlung gab jedoch die alkoholische Lösung des Reaktionsproduktes mit Eisenchlorid nach wie vor Violettfärbung. Wird die nach dem Verdunsten der Hauptmenge des Alkohols hinterbleibende Flüssigkeit in kaltes Wasser eingegossen, so scheidet sich ein farbloses, auf der Oberfläche schwimmendes Oel ab, welches in einer Kältemischung alsbald krystallinisch erstarrt. Aus Aether scheidet sich der Körper in Form prächtig glänzender, langer, weißer Nadeln ab. Schöner noch krystallisiert der gewonnene Ester aus Petroläther. Außerdem ist derselbe noch löslich in Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff.

Zur Prüfung auf vollständige Veresterung wurde ein Teil des Reaktionsproduktes einige Minuten mit wässeriger Kalilauge erwärmt.

Es trat hierbei keine Lösung ein. Der Ester schmilzt glatt bei 37°. In der alkoholischen Lösung erzeugt Eisenchlorid, wie mit der freien Säure, eine violette Färbung. — Hiernach ist anzunehmen, daß auch nach diesem Verfahren lediglich eine Veresterung des Hydroxyls der Karboxylgruppe erreicht wird, da in der Regel mit dem Uebergange der Hydroxylgruppen in Alkoxyl bezw. Aroxyl auch die spezifischen Eisenchloridreaktionen der aromatischen, hydroxylierten Verbindungen verschwinden.

1. 0,2512 g lieferten 0,6993 g CO_2 und 0,2458 g H_2O.
2. 0,2570 „ „ 0,7156 „ „ „ 0,2550 „ „

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	Mittel:	$C_{21}H_{35}(C_2H_5)O_3$:
C:	75,92	75,93	75,925	75,82
H:	10,87	11,02	10,945	10,98
O:	13,21	13,05	13,130	13,20.

Diese Prozentzahlen stimmen sonach überein mit denjenigen des Aethylesters der Cyklogallipharsäure:

$$C_{20}H_{34}\begin{matrix}OH\\<\\COOC_2H_5.\end{matrix}$$

Halogenderivate der Cyklogallipharsäure.

Gelegentlich der Vorversuche wurde bereits die Beobachtung gemacht, daß die Cyklogallipharsäure im stande ist, Jod zu addieren und Bromwasser zu entfärben. Da dieselbe hiernach als eine ungesättigte Säure charakterisiert ist, so durfte aus dem Studium des quantitativen Verlaufes zunächst nach der zuerst von Hübl[1]) angewandten Methode der Jodaddition ein weiterer Aufschluß über die Zahl der eventuell vorhandenen doppelten Bindungen erwartet werden.

Eine Lösung von 0,2775 g Cyklogallipharsäure in 30 ccm Chloroform, wurde mit 20 ccm Jodlösung versetzt; diese Mischung in einem mit Glasstopfen verschlossenen Glase zwei Stunden unter öfterem Umschütteln beiseite gestellt und alsdann nach Zugabe von 1 g Jodkalium und Stärkelösung mit $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung auf Entfärbung titriert. Es wurden 0,21463 g Jod gebunden.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{36}O_3$:
77,34	75,59.

Hieraus folgt dann weiterhin, daß die Cyklogallipharsäure und zwar in einem aliphatischen Molekularkomplexe, eine doppelte Bindung enthält.

Auch in dem vorliegenden Falle ist genaues Einhalten der angegebenen Versuchsdauer (zwei Stunden), wie Abschluß des direkten

[1]) Dingler's Polytechn. Journal 253 (1884), S. 281.

Lichtes während der Einwirkung der Jodlösung von bedingendem Einfluß auf das Endergebnis.

Im Anschluß hieran wurde dann weiterhin auch das Verhalten der Säure zu Brom untersucht. Da, wie bereits erwähnt, eine alkoholische Lösung der Säure Bromwasser sofort entfärbt, so wurde eine solche solange mit konzentriertem Bromwasser versetzt, bis bleibende Gelbfärbung eintrat. Während der Reaktion muß gut gekühlt und ab und zu Alkohol zugegeben werden, damit das Bromderivat in Lösung bleibt. Aus der alkoholischen Lösung fällt Wasser das Reaktionsprodukt in farblosen Nadeln aus. Das bis zum Verschwinden der durch die nebenbei entstehende Bromwasserstoffsäure bedingten sauren Reaktion ausgewaschene und getrocknete Reaktionsprodukt wird hierauf mit Alkohol aufgenommen. Aus letzterer Lösung scheidet sich dasselbe in kleinen, mattglänzenden Prismen aus, welche glatt bei 61° schmelzen.

In der alkoholischen Lösung erzeugt Eisenchlorid die mehrerwähnte violette Färbung. In dem Reaktionsprodukt ist sonach die Hydroxylgruppe, neben dieser aber auch die Karboxylgruppe unverändert erhalten. Der Körper ist in Alkohol, Aether, Chloroform etc. und außerdem in Alkalien löslich.

1. 0,2936 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten nach Carius 0,2908 g AgBr.

2. 0,3155 g lieferten 0,3120 g AgBr.

	Gefunden:		Berechnet für	
	1.	2.	$C_{21}H_{34}Br_2O_3$:	$C_{21}H_{34}Br_2O_3 \cdot HBr$:
Br:	42,15	42,11	32,35	41,70.

Bei der Wiederholung des Versuchs und auch bei der Bromierung des Natriumsalzes wurden die gleichen Werte erhalten. Die Reaktion verläuft sonach augenscheinlich derart, daß zunächst ein im cyklisch konstituierten Teile des Moleküls durch Substitution bromiertes Derivat entsteht und hierauf der dabei sekundär gebildete Bromwasserstoff durch Anlagerung in die Verbindung eintritt.

Zur Bromierung des Aethylesters wird eine Lösung von 3 g des Esters in 50 ccm Alkohol solange — gegen Ende der Reaktion unter Erwärmung auf dem Wasserbade — mit alkoholischer Bromlösung versetzt, bis bleibende Gelbfärbung eintritt. Auf Zusatz des dreifachen Volumens Wasser scheidet sich nach dem Erkalten der bromierte Aethylester in Form farbloser, mikrokrystallinischer Nadeln aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol kleine, farblose Primen mit dem Schmelzpunkt 46° bilden. Die Ausbeute betrug 4,2 g.

Die in der vorerwähnten Weise ausgeführte Brombestimmung ergab folgende Werte:

1. 0,2730 g lieferten 0,1960 g AgBr.
2. 0,2955 „ „ 0,2116 „ „

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	Mittel:	$C_{21}H_{33}Br_2(C_2H_5)O_8$:
Br:	30,56	30,48	30,52	30,65.

Nitroderivate der Cyklogallipharsäure.

Salpetersäure wirkt auf Cyklogallipharsäure sehr heftig und unter Bildung stickstoffhaltiger, intensiv gelb gefärbter Produkte ein. 200 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,410 werden auf dem Fletscherofen erwärmt und allmählich 10 g der Säure in kleinen Portionen zugegeben. Nachdem die Entwickelung nitroser Dämpfe aufgehört hat, wird das Reaktionsprodukt in die vierfache Menge durch Eis gekühltes Wasser unter Umrühren eingetragen, wobei sich der gebildete Nitrokörper in gelben Flocken abscheidet. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist nur schwach gelblich gefärbt. Nach dem Aussüßen und Trocknen über Schwefelsäure stellt das Reaktionsprodukt eine hellgelbe, sich fettig anfühlende Masse vom Schmelzpunkt 54° dar. Die Ausbeute betrug 12,5 g.

Das Produkt ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform, Petroläther und Benzol. In verdünnter Kalilauge löst sich das rohe Nitroderivat leicht und mit roter Färbung auf. Ebenso in verdünntem Ammoniak. Aus der ammoniakalischen Lösung scheidet sich beim Stehen die Ammoniumverbindung des Nitrokörpers in goldgelben, nadelförmigen Krystallen leicht ab.

In der Lösung des neutralen Ammoniumsalzes erzeugen die Salze der alkalischen Erd- wie der Schwermetalle folgende, charakteristisch gefärbte Niederschläge:

gelblichweiß Calciumchlorid, Strontiumchlorid, Bleiacetat, Mercurichlorid;
grün . . . . Kupfersulfat;
purpurrot . Ferrichlorid;
gelbbraun . Silbernitrat;
rotbraun . . Baryumchlorid.

Das Rohprodukt ist noch kein einheitlicher Körper. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol gelingt es, daraus zwei nach Farbe, wie Krystallform von einander unterscheidbare Produkte zu isolieren.

Das α-Nitroderivat, welches sich am Rande der Krystallisierschale ausgeschieden hatte, bildet prismatische, fast farblose, gut ausgebildete Nadeln mit dem Schmelzpunkt 63,5°.

Das β-Nitroderivat, welches den Boden der Krystallierschale bedeckte, krystallisiert in gelblich-roten, zu blumenkohlartigen Massen vereinigten Blättchen mit dem Schmelzpunkt 59,5°.

Die Trennung der beiden Krystallisationen auf mechanischem Wege gelang leicht, da die letztere Krystallform in größerer Menge vorhanden war. Im weiteren Verlauf der Untersuchung ist es dann auch gelungen, die Bedingungen festzustellen, welche zur ausschließlichen Entstehung des einen oder des anderen Derivates führen.

Das α-Derivat entsteht vorzugsweise beim Eintragen der Cyklogallipharsäure in konzentrierte, kochende Salpetersäure und Eindampfen des Reaktionsproduktes, während das β-Derivat bei Verwendung rauchender Salpetersäure und Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser erhalten wird. Beide Derivate vermögen noch Salze zu bilden.

Die Möglichkeit einer Trennung der beiden Körper ist fernerhin, außer durch fraktionierte Krystallisation, in der verschiedenen Löslichkeit ihrer Baryumsalze gegeben. Versetzt man das aus dem ursprünglichen, beide Derivate enthaltenden Reaktionsprodukte dargestellte Gemisch der Kaliumsalze in wässeriger Lösung mit Baryumchlorid, so entsteht ein rotbrauner, auch in Alkohol unlöslicher Niederschlag, während die darüber befindliche Lösung hellgelb gefärbt erscheint. Wird der vorher getrocknete Niederschlag mit schwach salpetersäurehaltigem Alkohol auf dem Wasserbade digeriert, so tritt Zersetzung unter Abscheidung von Baryumnitrat ein, und aus der alkoholischen Lösung krystallisiert alsdann das bei 59,5° schmelzende β-Nitroderivat aus. Im Filtrat vom Baryumsalz des β-Nitroderivates ist das Baryumsalz des α-Derivates enthalten. Zu seiner Gewinnung wird dasselbe zur Trockne verdampft und in gleicher Weise mit Alkohol und geringen Mengen Salpetersäure zersetzt. Aus der schwach gelbgefärbten alkoholischen Lösung krystallisiert dann das α-Nitroderivat mit dem Schmelzpunkt 63,5° aus.

Bei der Elementaranalyse ist es in beiden Fällen zur Vermeidung von Explosionen notwendig, zunächst im Luftstrom zu verbrennen und diesen erst durch Sauerstoff zu ersetzen, nachdem die sich beim Erhitzen stark aufblähende Substanz vollkommen unter Kohleabscheidung zersetzt ist.

a) α-Derivat.

0,2065 g Substanz lieferten 0,4365 g CO_2 und 0,1485 g H_2O,
0,3355 „ „ „ 27,85 ccm N bei 19° und 745 mm B,
0,1655 „ „ „ 14,00 „ N „ 19° „ 746 „ B.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{15}H_{24}(NO_2)_2O$:
	1.	2.	
C:	57,62	—	57,7
H:	7,99	—	7,7
N:	9,33	9,54	9,0
O:	25,06	24,85	25,6.

b) β-Derivat.

0,2595 g Substanz lieferten 0,5425 g CO_2 und 0,1875 g H_2O,
0,2807 „ „ „ 22,5 ccm N bei 16° und 753 mm B.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{24}(NO_2)_2O$:
C: 56,99	57,7
H: 8,10	7,7
N: 9,29	9,0
O: 25,62	25,6.

Die Uebereinstimmung der für beide Derivate gefundenen Werte zeigt, daß in diesen beiden Körpern lediglich zwei ortsisomere Formen derselben Nitrierungsstufe vorliegen. Beiden Derivaten würde sonach die Formel: $C_{15}H_{24}(NO_2)_2O$ zukommen.

Die Ermittelung der jeweiligen Stellung der beiden Nitrogruppen wie des näheren Charakters der beiden Nitrokörper muß einem weiteren Studium vorbehalten bleiben.

Obwohl nach obiger Formel die Gegenwart einer Karboxylgruppe ausgeschlossen erscheint, so vermögen dennoch beide Derivate nach Art der höher nitrierten Phenole mit Basen zu salzartigen Verbindungen zusammenzutreten. Dieses Verhalten dürfte zunächst dafür sprechen, daß das in den beiden Nitroderivaten noch enthaltene Sauerstoffatom in Form der Hydroxylgruppe vorhanden ist, sodaß denselben die partiell aufgelöste Formel: $C_{15}H_{23}(NO_2)_2 \cdot OH$ zu geben wäre. Weiterhin ermöglichte dieses Verhalten aber auch eine direkte Titration der beiden Körper mit $^1/_{10}$ N.-Kalilauge in alkoholischer Lösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator.

1. 0,1935 g des α-Derivates verbrauchten 5,7 ccm $^1/_{10}$ N.-Kalilauge.
2. 0,1835 „ „ β-Derivates „ 5,5 „ „

Aus diesen Werten berechnet sich unter Zugrundelegung der Formel $C_{15}H_{23}(NO_2)_2OH$ für das α-Derivat das Molekulargewicht 339,4, für das β-Derivat das Molekulargewicht 333,6.

	Gefunden:		Berechnet für
	α-Derivat	β-Derivat	$C_{15}H_{24}(NO_2)_2O$:
Mol.-Gew.:	339,4	333,6	312.

Bei der Darstellung des Nitroderivates gab sich durch den Geruch deutlich die Abspaltung von Buttersäure zu erkennen.

Zur Isolierung und zum Nachweise derselben wurde die vom Nitroderivat getrennte wässerige Flüssigkeit der Destillation im Dampfstrom unterworfen, und das wässerige Destillat mit Aether ausgeschüttelt. Als Rückstand der ätherischen Lösung hinterblieb eine fast farblose, betäubend nach Buttersäure riechende, stark sauer reagierende Flüssigkeit, welche über Schwefelsäure getrocknet, bei 163° siedete. Die Lösung in schwach ammoniakalischem Wasser gab

mit Calciumchlorid einen weißen Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen noch vermehrte. Der gewonnene Spaltling war sonach normale Buttersäure.

Das Silbersalz bildet ein weißes, nicht elektrisches, lichtempfindliches, in Wasser unlösliches Pulver.

0,2765 g des Salzes hinterließen beim Glühen 0,1525 g Ag.

Gefunden:	Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$:
Ag: 55,15	55,30.

Nach Entfernung der Buttersäure durch Destillation konnte in den Waschwässern der Nitrokörper noch Oxalsäure nachgewiesen werden. Zur Gewinnung derselben wurde der Destillationsrückstand nach dem Uebersättigen mit Ammoniak mit Calciumchlorid ausgefällt. Es entstand ein rein weißer, krystallinischer Niederschlag, welcher qualitativ wie quantitativ als Calciumoxalat identifiziert werden konnte. (Gefunden 38,51% CaO; Berechnet 38,35%).

Als Produkte der Einwirkung der Salpetersäure auf die Cyklogallipharsäure wurden sonach erhalten: 1. Zwei isomere Dinitroderivate: $C_{15}H_{23}(NO_2)_2OH$. 2. n-Buttersäure: $C_4H_8O_2$, 3. Oxalsäure: $C_2H_2O_4$.

Die Spaltung der Cyklogallipharsäure läßt sich somit durch folgende Gleichung interpretieren:

$$C_{21}H_{36}O_3 + 2NO_2OH + 4O = C_{15}H_{23}(NO_2)_2 \cdot OH + C_4H_8O_2 + C_2H_2O_4 + 2H_2O.$$

Verhalten der Nitroderivate zu Reduktionsmitteln.

1. Zinn und Salzsäure sind sowohl auf die in Wasser suspendierten Nitrokörper, wie auf deren absolut alkoholische und ätherische Lösung ohne Einwirkung.

2. Metallisches Natrium und ebenso

3. Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung reduzieren zu einem dunkelbraunen, schweren Oele, welches erst durch Einstellen in eine Kältemischung erstarrt.

Der Körper war weder zur Krystallisation zu bringen, noch in analysenreiner Form zu erhalten.

4. Reduktion mit aktiviertem Aluminium. Beim Eintragen dieses neuerdings von H. Wislicenus[1]) mit Erfolg angewandten eleganten Reduktionsmittels in die alkoholische Lösung des Nitrokörpers tritt alsbald unter Wasserstoffentwickelung Reduktion ein, welche sich schon äußerlich durch den Farbenumschlag der gelben Lösung in Smaragdgrün zu erkennen gibt.

[1]) H. Wislicenus, Journal für prakt. Chem. Neue Folge, Band 54 (1896), S. 55.

Zur Gewinnung des Reduktionsproduktes wurden 10 g Nitroderivat in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung mit 10 g aktiviertem Aluminium während drei Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen.

Aus dem Filtrate schieden sich beim Verdunsten im Vakuumexsiccator dunkelgrün gefärbte Blättchen ab, deren Schmelzpunkt bei 47° lag. Die Verbindung ist äußerst unbeständig. In Berührung mit Luft färben sich die Krystalle unter teilweiser Verflüssigung augenblicklich braun.

Auch durch Eingießen der alkoholischen Lösung in Wasser konnte das Reduktionsprodukt in Form grüner Flocken erhalten werden, welche sich jedoch wie die Krystalle an der Luft sofort weiter oxydierten. Der Körper ist in Alkohol, Aether, Benzol, Petroläther leicht und mit intensiv smaragdgrüner Farbe löslich, welche auf Zusatz von Alkalien in Orangerot übergeht und bei Abschluß der Luft durch Säuren wieder in Grün verwandelt wird.

1. 0,2231 g lieferten 0,4800 g CO_2 und 0,1789 g H_2O.
2. 0,2662 „ „ 0,5855 „ „ „ 0,1990 „ „
3. 0,2428 „ „ 0,5462 „ „ „ 0,2017 „ „

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	Mittel:	$C_{15}H_{26}N_2O_8 + H_2O = 300$:
C:	58,67	59,93	61,35	59,98	60,00
H:	8,90	8,30	9,23	8,81	9,33.

Hieraus folgt, daß das gewonnene Reduktionsprodukt als das dem Dinitrokörper entsprechende Nitro-amidoderivat: $C_{15}H_{23}{\cdot}NO_2{\cdot}NH_2{\cdot}OH + H_2O$ anzusprechen sein dürfte.

5. Die gleiche Reduktion bewirkt Zinkstaub in wässeriger Lösung, wenn der Nitrokörper, in Wasser suspendiert, mit der dreifachen Menge Zinkstaub, welcher vorher bis zur beginnenden Wasserstoffentwickelung mit Essigsäure behandelt und dann ausgewaschen worden war, unter beständigem Umrühren bis zur Entfärbung erwärmt wird. Mit Alkohol extrahiert, resultiert eine grüngefärbte Lösung, welche beim Verdunsten den gleichen, grüngefärbten, autoxydablen Körper hinterläßt, wie er bei der Reduktion mit aktiviertem Aluminium erhalten wird.

Abbau der Cyklogallipharsäure.

I. Abbau durch Erhitzen auf 200°.

Durch die Entstehung zum Teil intensiv gefärbter Nitroderivate wurde die Gegenwart eines aromatischen bezw. wenigstens alicyklischen Kernes zur Wahrscheinlichkeit, ja Gewißheit. Da nun die aromatischen Oxysäuren der Benzolreihe: Salicylsäure, Protokatechusäure, Gallus-

säure und leichter noch — nach den Untersuchungen des einen von uns[1]) — die der Styrolreihe angehörenden Säuren: o-Cumarsäure und Kaffeesäure beim Erhitzen — die letztgenannten bei genau 200° — ihre Karboxylgruppe als Kohlendioxyd abspalten, so erschien es interessant, auch die Cyklogallipharsäure nach dieser Richtung zu prüfen, da diese ja ebenfalls zufolge den im vorhergehenden berichteten Untersuchungsergebnissen den Charakter einer einbasischen Oxysäure besitzt. Da nun aber weiterhin der Verlauf dieser Reaktion durch Einleiten der abgespaltenen Kohlensäure in titriertes Barytwasser sich auch quantitativ verfolgen läßt[2]) und ein Vorversuch gezeigt hatte, daß beim Erhitzen der Cyklogallipharsäure auf 200° in der Tat Abspaltung von Kohlensäure erfolgt, so stand zu erwarten, daß auch in dem vorliegenden Falle die Reaktion einen quantitativen Verlauf nehmen würde.

Zur Ausführung des Versuches kam der bereits früher an dieser Stelle[3]) ausführlich beschriebene Apparat zur Verwendung.

Die vollständige Zersetzung kann bei sorgfältiger Ueberwachung bei 200° zu Ende geführt werden. Nach ca. dreistündiger Dauer des Versuches ist die Reaktion beendet. Das Barytwasser wird hierauf zur Klärung etwa 12 Stunden beiseite gestellt und alsdann ein mittels Pipette entnommenes aliquotes Volumen zur Rücktitration mit $^1/_2$ N.-Schwefelsäure verwendet und aus der Differenz die gebundene Kohlensäure bestimmt.

1,088 g Substanz führten 0,2223 g Ba in $BaCO_3$ über = 6,57% CO_2.

Da ein Molekül Cyklogallipharsäure bei Abspaltung von einem Molekül Kohlendioxyd 13,09% CO_2 liefern müßte, so geht aus dem erhaltenen Resultat hervor, daß die Reaktion nicht einfach im Sinne der Gleichung:

$$C_{20}H_{34}{<}^{OH}_{COOH} = CO_2 + C_{20}H_{35}\cdot OH$$

verläuft, sondern, daß dabei zwei Moleküle Cyklogallipharsäure unter Abspaltung von je einem Molekül Kohlendioxyd und Wasser zu einem neuen anhydridartigen Körper zusammentreten:

$$2\,C_{21}H_{36}O_8 = CO_2 + H_2O + C_{41}H_{70}O_8.$$

Für diesen letzteren Verlauf der Reaktion spricht nicht allein der während des Erhitzens am oberen Rande des Entwickelungs-

---

[1]) H. Kunz-Krause, Beiträge zur Kenntnis der Ilex paraguayensis (Maté) und ihrer chem. Bestandteile. Arch. d. Pharm. 231 (1893), S. 632.

[2]) H. Kunz-Krause, Ueber das Verhalten einiger Gruppen cyklischer Verbindungen zu metallischem Natrium. Arch. d. Pharm. 236 (1898), S. 560.

[3]) H. Kunz-Krause, Arch. d. Pharm. 236 (1898), S. 561.

gefäßes beobachtete Beschlag von Wasser, sondern auch der mit der Theorie übereinstimmende Prozentwert des abgespaltenen Kohlendioxydes:

Gefunden:	Berechnet für $2\,C_{21}H_{36}O_8 - (CO_2 + H_2O)$:
CO_2: 6,57	6,55.

Weiterhin aber auch die obiger Formel entsprechende Zusammensetzung des im Zersetzungsapparate zurückgebliebenen Körpers. Derselbe bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose, sich fettig anfühlende Prismen, welche bei 48° glatt zu einer schwach gelblich gefärbten, stark lichtbrechenden Flüssigkeit mit einem an frisches Heu erinnernden Geruch schmelzen. Die Verbindung ist leichtlöslich in Alkohol, Aether, Petroläther, Chloroform und Eisessig. Dieselbe enthält kein Krystallwasser.

1. 0,3022 g Substanz lieferten 0,8940 g CO_2 und 0,3109 g H_2O.
2. 0,2739 „ „ „ 0,8084 „ „ „ 0,2805 „ „
3. 0,2755 „ „ „ — „ 0,2850 „ „

Diese Resultate führen zu folgenden Prozentwerten und damit weiterhin zu der Formel: $C_{41}H_{70}O_8 = 610$:

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	Mittel:	$C_{41}H_{70}O_8 = 610$:
C:	80,68	80,49	—	80,58	80,65
H:	11,43	11,37	11,49	11,43	11,47
O:	7,89	8,14	—	8,01	7,88.

Diese Formel erhielt ihre weitere Bestätigung durch die Resultate der Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmann'schen Methode der Gefrierpunktserniedrigung mit Phenol als Lösungsmittel:

1. 0,2547 g Substanz verursachten in 17,673 g Phenol eine Depression von 0,175°.
2. 0,3098 g Substanz verursachten in 19,12 g Phenol eine Depression von 0,20°.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	Mittel:	$C_{41}H_{70}O_8$:
Mol.-Gew.:	616,96	605,87	611,41	610.

Ein besonderes Interesse beanspruchte nun aber die Beantwortung der Frage, in welcher Weise bei dieser Reaktion die Kuppelung der beiden Molekularreste vor sich geht, da dieselbe entweder nach der Gleichung:

$$1.\quad \begin{matrix} C_{20}H_{34}\!<\!\begin{matrix}COOH\\ OH\end{matrix} \\ C_{20}H_{34}\!<\!\begin{matrix}CO\\ OH\end{matrix}\end{matrix} = H_2O + CO_2 + \begin{matrix} C_{20}H_{34}\!-\!COOH \\ | \\ C_{20}H_{34}\!-\!OH\end{matrix}$$

— d. h. zwischen einer Karboxyl- und einer Hydroxylgruppe — oder aber gemäß der Gleichung:

$$2.\quad \begin{matrix} C_{20}H_{34}<^{OH}_{COOH} \\ C_{20}H_{34}<^{COOH}_{OH} \end{matrix} = H_2O + CO_2 = \begin{matrix} C_{20}H_{34}\cdot OH \\ >C=O \\ C_{20}H_{34}\cdot OH \end{matrix}$$

— d. h. zwischen den beiden Karboxylgruppen stattfinden konnte.

An einen der Gleichung 1 entsprechenden Reaktionsverlauf durfte insofern in erster Linie gedacht werden, als damit bis zu einem gewissen Grade ein Analogiefall zu der noch gegenwärtig angenommenen Entstehung der Galläpfelgerbsäure — des Tannins — aus der Gallussäure vorgelegen hätte. Wie obige Formel zeigt, müßte ein nach der Gleichung 1 entstehender Körper noch eine unveränderte Karboxylgruppe besitzen. Demgegenüber stellt nun aber das Reaktionsprodukt einen völlig neutral reagierenden Körper dar, welcher selbst in den Aetzalkalien unlöslich ist, und in dessen alkoholischer Lösung Ferrichlorid keine Färbung und Silbernitrat keinen Niederschlag mehr erzeugt. Hiernach dürfte die Reaktion im Sinne der Gleichung 2 verlaufen, und das dabei entstehende Reaktionsprodukt als ein Cyklogallipharsäureketoanhydrid anzusprechen sein. Weshalb dasselbe, trotz der noch vorhandenen Hydroxylgruppen das vorerwähnte abweichende Verhalten gegen Aetzalkalien zeigt, muß eine weitere eingehendere Untersuchung lehren.

II. Abbau durch Erhitzen auf 250°.

Im Verlaufe der im vorhergehenden mitgeteilten Versuche zeigte es sich, daß die Menge der abgespaltenen Kohlensäure zunimmt, wenn die Cyklogallipharsäure sofort und schnell auf 250° erhitzt wird. Allerdings war es bei dieser Temperatur sehr schwer, genaue Resultate zu erhalten, da ein dabei intermediär entstehender Körper sehr leicht sublimiert und so der weiteren Zersetzung sich entzieht.

1. 0,9051 g Substanz führten 0.3249 g Ba in $BaCO_3$ über.
2. 1,014 „ „ „ 0,3586 „ „ „ „ „
3. 0,900 „ „ „ 0,3237 „ „ „ „ „

Obwohl nun — aus dem oben angeführten Grunde — die gefundenen Kohlensäurewerte etwas hinter den nach der Theorie zu erwartenden zurückbleiben:

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{21}H_{33}O_8-CO_2$:
CO_2:	11,54	11,35	11,54	13,09,

so war es doch möglich, durch die Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung des im Zersetzungsapparat zurückgebliebenen

Restproduktes den weiteren experimentellen Beweis für diesen durch die erhaltenen Kohlensäurewerte zunächst nur erst annähernd belegten Verlauf der Zersetzung zu erbringen. Der hinterbleibende Körper stellt zunächst eine bräunlich gefärbte Masse dar, die sich aber in alkoholischer Lösung durch Tierkohle leicht entfärben läßt und durch Umkrystallisieren, am besten aus Petroläther, in Form farbloser Nadeln erhalten wird. Beim Erhitzen sublimiert der Körper in farblosen, stark lichtbrechenden Prismen von angenehmem, an Heublumen erinnerndem Geruch. Der Schmelzpunkt liegt genau bei 46°. Bromwasser wird von der alkoholischen Lösung des Körpers entfärbt. Das entstehende Bromderivat krystallisiert in Form farbloser Nadeln. Dasselbe ist durch einen angenehmen Orangengeruch ausgezeichnet.

1. 0,1448 g lieferten 0,4345 g CO_2 und 0,1592 g H_2O.
2. 0,2051 „ „ 0,6166 „ „ „ 0,2249 „ „

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	Mittel:	$C_{20}H_{36}O$:
C:	81,83	81,99	81,91	82,19
H:	12,21	12,18	12,19	12,32
O:	5,96	5,83	6,00	5,49.

Diese Formel erhielt ihre weitere Bestätigung durch die Resultate der Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmann'schen Methode der Gefrierpunktserniedrigung mit Phenol als Lösungsmittel:

1. 0,358 g Substanz verursachten in 19,684 g Phenol eine Depression von 0,43°.
2. 0,2816 g Substanz verursachten in 17,7075 g Phenol eine Depression von 0,39°.
3. 0,2805 g Substanz verursachten in 17,9891 g Phenol eine Depression von 0,39°.

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	Mittel:	$C_{20}H_{36}O$:
Mol.-Gew.:	313,8	305,02	299,18	306	292.

So überraschend nun dieses lediglich durch die Temperatur bedingte verschiedene Verhalten der Cyklogallipharsäure beim trockenen Erhitzen ist, so dürfte dennoch durch die im vorhergehenden mitgeteilten, mehrfach kontrollierten Resultate der einwandfreie Beweis erbracht sein, daß beim sofortigen und schnellen Erhitzen der Cyklogallipharsäure auf 250° die Abspaltung der Kohlensäure intramolekular nach der Gleichung:

$$C_{20}H_{34}{<}^{OH}_{COOH} - CO_2 = C_{20}H_{36}O$$

verläuft, d. h. daß unter diesen Versuchsbedingungen nur ein einziges Molekül der Säure sich an der Reaktion beteiligt. Da nun das

entstehende Spaltungsprodukt, wie das Cyklogallipharsäureketoanhydrid, einen völlig neutral reagierenden und selbst in den Aetzalkalien unlöslichen Körper darstellt, dessen alkoholische Lösung mit Ferrichlorid keine Färbung mehr gibt und durch Silbernitrat nicht gefällt wird, so war damit auch für dieses Produkt die Abwesenheit einer Karboxylgruppe und damit der Verlust derselben als Folge der Kohlensäureabspaltung experimentell dargetan. Ob nun aber in dem entstehenden Produkt, welches zunächst als Cyklogallipharol bezeichnet werden mag, wirklich ein Hydroxylderivat: $C_{20}H_{35} \cdot OH$ — d. h. ein Phenol vorliegt, muß zur Zeit dahingestellt bleiben.

Da mit der Möglichkeit der Umlagerung der OH-Gruppe und der dadurch bedingten Entstehung einer ketonartigen Verbindung zu rechnen war, so erschien es interessant, das Verhalten des Cyklogallipharols gegen Hydroxylamin näher zu prüfen.

Eine Lösung von 2 g Cyklogallipharol und 1 g Hydroxylaminchlorhydrat wurden in 20 ccm Alkohol und soviel Wasser, daß eine klare Lösung entstand, unter guter Kühlung mit starker Kalilauge bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und einige Tage unter öfterem Umschütteln beiseite gestellt. Aus der mit Wasser bis zur Klärung verdünnten Mischung wurde jedoch nach dem Ansäuern mit verdünnter Essigsäure lediglich unverändertes Cyklogallipharol mit dem Schmp. 47° wiedergewonnen.

Durch diesen im vorhergehenden mitgeteilten pyrolytischen Abbau der Cyklogallipharsäure erhält sonach das von dem einen von uns[1]) schon früher betonte übereinstimmende Verhalten der aromatischen Oxysäuren beim Erhitzen eine weitere Bestätigung.

Verhalten des cyklogallipharsauren Calciums bei der trockenen Destillation.

Nachdem sonach der Versuch zur Erlangung eines Oxims ein negatives Resultat ergeben hatte, schien es wesentlich, zunächst die bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes der Cyklogallipharsäure auftretenden Produkte kennen zu lernen, indem dabei entweder die Gewinnung eines von dem Cyklogallipharol verschiedenen Ketons oder aber eventuell dieses selbst zu erwarten war.

50 g des durch Fällen von cyklogallipharsaurem Natrium mit Calciumchlorid erhaltenen Calciumsalzes wurden nach dem Trocknen bei 105° in einer beschlagenen Retorte der Destillation unterworfen, welch erstere mit einer leeren Kugelvorlage und diese wieder mit einer

[1]) H. Kunz-Krause, Arch. d. Pharm. 236 (1898), S. 560.

Bromwasser enthaltenden Woulff'schen Flasche verbunden war. Als erste Produkte entwichen farblose Gase, welche Bromwasser entfärbten; hierauf folgten erst farblose, später braun gefärbte, jedoch noch leichtflüssige Destillationsprodukte und endlich ein schweres Oel, welches beim Abkühlen der Vorlage zu warzenförmigen, von strahlig angeordneten Prismen gebildeten Krystalldrusen erstarrte. Die darüber stehende, gelbbraune Flüssigkeit von eigentümlichem, an ungesättigte Kohlenwasserstoffe erinnerndem Geruch zeigte tief grüne Fluoreszenz. Die Gesamtausbeute an Destillat betrug annähernd 15 g.

Das entfärbte Bromwasser besaß einen an Ligroin erinnernden, stechenden Geruch. Bei längerem Stehen schied sich aus ihm ein etwas gelblichbraun gefärbtes, ätherisch riechendes Oel ab. Damit dürfte aber das Vorkommen ungesättigter Kohlenwasserstoffe unter den ersten Destillationsprodukten bewiesen sein.

Die durch Dekantieren von den Krystallen getrennten flüssigen Destillationsprodukte lieferten bei der fraktionierten Destillation fünf Fraktionen mit den Siedepunktsintervallen: Fraktion 1 Sdp. 95—110°; Fraktion 2 Sdp. 115—125°; Fraktion 3 Sdp. 145—155°; Fraktion 4 Sdp. 165—175°; Fraktion 5 Sdp. 190—200.

Die mit diesen, farblose, lichtbrechende Flüssigkeiten darstellenden, Fraktionen ausgeführten Verbrennungen lieferten folgende Werte:

0,1680	g	der	Fr.	1	lieferten	0,5000	g	CO_2	und	0,2172	g H_2O.
0,2075	„	„	„	2	„	0,6370	„	„	„	0,2593	„ „
0,1901	„	„	„	3	„	0,5765	„	„	„	0,2078	„ „
0,1658	„	„	„	4	„	0,5090	„	„	„	0,2100	„ „
0,1720	„	„	„	5	„	0,5285	„	„	„	0,2136	„ „

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.
C:	81,16	83,72	82,70	83,73	83,80
H:	14,36	13,88	12,14	14,07	13,79
O:	4,48	2,40	5,16	2,20	2,41.

Da nach diesen Resultaten anzunehmen war, daß in den fraglichen Fraktionen tatsächlich Kohlenwasserstoffe vorlagen, diese aber noch mit ca. 3% Sauerstoff entsprechenden Nicht-Kohlenwasserstoffen verunreinigt waren, so wurden die Hauptfraktionen (2, 3, 4) wieder vereinigt und, zwecks vollständiger Entfernung des Sauerstoffes, mit metallischem Natrium längere Zeit in der Kälte in Berührung gebracht. Nach Beendigung der zunächst auftretenden Wasserstoffentwickelung wurde von neuem fraktioniert, wobei sich wiederum und zwar folgende Fraktionen abtrennen ließen:

Fr. 1 (= 2): Sdp. 120—125°
„ 2 (= 3): „ 152—155°
„ 3 (= 4): „ 170—175°.

0,1520 g der Fr. 1 lieferten 0,4665 g CO_2 und 0,1890 g H_2O.
0,1982 „ „ „ 2 „ 0,6130 „ „ „ 0,2480 „ „
0,1552 „ „ „ 3 „ 0,4790 „ „ „ 0,1938 „ „

	Gefunden:			
	1.	2.	3.	Mittel:
C:	83,70	84,35	84,17	84,07
H:	13,81	13,90	13,87	13,86
O:	2,49	1,75	1,96	2,07.

Obwohl es sonach selbst durch die Behandlung mit metallischem Natrium nicht möglich war sämtlichen Sauerstoff aus den betreffenden Zersetzungsprodukten zu entfernen, so deuten doch die für Kohlenstoff und Wasserstoff gefundenen Prozentwerte wie auch die Siedepunkte der zunächst gewonnenen fünf Fraktionen darauf hin, daß in den betreffenden Spaltlingen ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} vorlagen.

Gefunden:	Berechnet für C_nH_{2n}:
C: 84,07	85,71
H: 13,86	14,28.

Kohlenwasserstoffe dieser Reihe erhielten ebenfalls Warren und Storer[1]) bei der Destillation des Kalksalzes der Säuren des Fischtrans, welche zum großen Teil, wie die Cyklogallipharsäure zu den ungesättigten Säuren gehören. Ein Vergleich der beobachteten Siedepunkte mit den von den genannten Forschern für die betreffenden Olefine ermittelten Werten zeigt, daß in den gewonnenen Fraktionen mit großer Wahrscheinlichkeit folgende Kohlenwasserstoffe vorlagen:

Fr. 1:	Sdp. 95—110°:	Hepten (Heptylen):	Sdp. 98°.
„ 2:	„ 115—125°:	Octen (Octylen):	„ 124°.
„ 3:	„ 145—155°:	Nonen (Nonylen):	„ 153°.
„ 4:	„ 165—175°:	Deken (Dekylen):	„ 172°.
„ 5:	„ 190—200°:	Undeken (Undekylen):	„ 195°.

Für die Natur der gewonnenen Körper als ungesättigte Kohlenwasserstoffe spricht besonders noch ihr Verhalten zu Brom und alkalischer Kaliumpermanganatlösung. Ersteres wird leicht addiert und die letztere entfärbt.

Untersuchung des krystallisierten Destillationsproduktes.

In der Kugelvorlage hatte sich, wie bereits erwähnt, neben dem flüssigen Anteil ein zu Krystalldrusen erstarrendes, festes Destillationsprodukt ausgeschieden, welches zunächst mechanisch, dann durch

[1]) Warren und Storer, Zeitschrift f. Chemie v. Beilstein, Fittig und Hübner. 1868, S. 230.

Waschen mit verdünntem Alkohol von jenen getrennt und dann unter Erwärmen in 80% Alkohol gelöst wurde. Aus dieser Lösung schied sich der Körper nach dem Entfärben mit Tierkohle, welche zugleich den der Substanz anhaftenden Geruch wegnahm, beim Erkalten in fast farblosen, glänzenden Prismen aus, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei genau 46° lag. Die Ausbeute aus 50 g des Kalksalzes betrug nach dem Reinigen etwa 5 g. Der Körper erwies sich nach seinem ganzen Verhalten, wie auch auf Grund der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung als identisch mit Cyklogallipharol.

1. 0,1582 g gaben 0,4752 g CO_2 und 0,1752 g H_2O.
2. 0,1917 „ „ 0,5771 „ „ „ 0,2068 „ „
3. 0,1715 „ „ 0,5158 „ „ „ 0,1922 „ „

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	Mittel:	$C_{20}H_{36}O$:
C:	81,92	82,06	82,02	82,00	82,19
H:	12,30	11,98	12,45	12,24	12,32
O:	5,78	5,96	5,53	5,76	5,49.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Beckmannschen Methode der Gefrierpunktserniedrigung, und zwar mit Phenol und mit Eisessig als Lösungsmittel ausgeführt.

1. 0,1840 g Substanz verursachten in 17,6225 g Phenol eine Depression von 0,28°.

2. 0,3895 g Substanz verursachten in 17,41 g Eisessig eine Depression von 0,30°.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{20}H_{36}O$:
Mol.-Gew.	280,4	284,46	292.

Die Identität der beiden Körper ergab sich schließlich auch noch daraus, daß es auch bei diesem Produkt nicht möglich war, nach dem beim Cyklogallipharol angewandten Arbeitsgange ein Hydroxylamin-Kondensationsprodukt zu erhalten.

Verhalten der Cyklogallipharsäure bei der Kalischmelze.

5 g Cyklogallipharsäure wurden im Nickeltiegel mit 30 g Kaliumhydroxyd und 3 g Wasser etwa $^1/_2$ Stunde unter beständigem Rühren im Oelbade zunächst auf 250° erhitzt. Da sich bei dieser Temperatur nur das Kaliumsalz der Cyklogallipharsäure bildete, wurde die Temperatur der Schmelze auf 350° gesteigert. Hierbei entwichen nach längerer Einwirkung cumolartig riechende Kohlenwasserstoffe und als Reaktionsprodukt hinterblieb eine fast farblose Schmelze, aus welcher jedoch lediglich Oxalsäure und Essigsäure isoliert werden

konnten. Bei 350° tritt sonach bereits vollkommene Zersetzung der Cyklogallipharsäure in flüchtige Kohlenwasserstoffe, Oxalsäure, Essigsäure und Kohlendioxyd ein.

Bei einem weiteren Versuche wurde nunmehr die Temperatur des Oelbades etwa eine Stunde auf 300° gehalten. Nach etwa halbstündigem Erhitzen verwandelte sich die körnige Masse des Kaliumsalzes allmählich in ein der Schmelze aufschwimmendes, schwach braun gefärbtes Oel, in welchem Stadium die Erhitzung unterbrochen wurde. Beim Eintragen der Schmelze in Wasser blieb ein braungefärbter, flockiger Körper zurück, welcher aus Aether in fast farblosen, glänzenden Prismen erhalten wurde, deren Schmelzpunkt bei genau 46° lag und welche sämtliche Reaktionen des Cyklogallipharols zeigten. Die Identität mit diesem ergab sich denn auch aus der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung.

0,2230 g lieferten 0,6698 g CO_2 und 0,2448 g H_2O.
0,2058 „ „ 0,6188 „ „ „ 0,2259 „ „

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	Mittel:	$C_{20}H_{36}O$:
C:	81,91	82,00	81,95	82,19
H:	12,19	12,19	12,19	12,32
O:	5,90	5,81	5,86	5,49.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode mit Phenol als Lösungsmittel ausgeführt, ergab folgende Werte:

0,3305 g Substanz verursachten in 19,4768 g Phenol eine Depression von 0,425°.

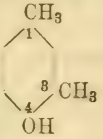
Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{36}O$:
Mol.-Gew. 298,5	292.

Aus dem nach Entfernung des Cyklogallipharols hinterbliebenen alkalischen Filtrat schieden sich beim Eingießen in verdünnte Schwefelsäure unter starker Kohlensäureentwickelung geringe Mengen eines schmutzig braunen Niederschlages ab, welcher sich aber in einer größeren Menge Wasser fast vollkommen wieder löste. Die saure Flüssigkeit wurde deshalb mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer hinterließ beim Verdunsten geringe Mengen eines braunen Oeles von charakteristischem Geruch. Zur weiteren Reinigung wurde dieses Oel mit Wasser aufgenommen und diese Lösung mit Bromwasser versetzt in der Erwartung, ein vielleicht krystallisationsfähiges Bromderivat zu gewinnen. In der Tat entstand auch ein allerdings schwer filtrierbarer, hellgelber, krystallinischer Niederschlag, aus welchem durch Reduktion mit metallischem Natrium das nunmehr nur noch schwach gelblich gefärbte Oel wiedergewonnen werden konnte. In der wässerigen

Lösung erzeugte Eisenchlorid eine violette Färbung, wie solche für verschiedene Phenole charakteristisch ist.

Da die erhaltene Menge für eine Elementaranalyse nicht hinreichte, so mußten wir uns darauf beschränken, mit den wenigen Tropfen, welche zur Verfügung standen, den Siedepunkt nach der Methode von Siwoloboff[1]) zu bestimmen. Derselbe wurde bei 210° liegend gefunden.

Da sowohl das Verhalten zu Ferrichlorid, wie auch die Löslichkeit des Körpers in Natronlauge, für den Phenolcharakter der Verbindung sprechen, so erscheint es nicht zu unwahrscheinlich, daß dieselbe mit einem der Xylenole und zwar mit dem 1, 3, 4-(m-)Xylenol



identisch ist, welches bereits bei 26,5° schmilzt, durch Ferrichlorid blau gefärbt wird, und dessen Siedepunkt bei 211,5° liegt[2]).

Im Anschluß an diese Schmelzversuche erschien es nicht ohne Interesse, nach dem Vorgange von Roemer und Schwarzer[3]) auch die

Einwirkung wässeriger Kalilauge auf die Cyklogallipharsäure im Druckrohr

zu prüfen. 5 g Cyklogallipharsäure wurden mit 20 g 50%iger, wässeriger Kalilauge während zwei Stunden im Druckrohr auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten war im Rohr partielles Vakuum vorhanden: ein Beweis, daß der Luftsauerstoff mit in Reaktion getreten war. Das gewonnene Reaktionsprodukt bestand zu einem geringen Teile aus dem in Wasser löslichen Kaliumsalz unveränderter Cyklogallipharsäure, der Hauptmenge nach hingegen aus einem in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Aether löslichen Körper, welcher sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als identisch mit Cyklogallipharol erwies.

Die bisher mitgeteilten Abbauversuche der Cyklogallipharsäure lassen sonach erkennen, daß die Reaktion trotz der so verschiedenen Versuchsbedingungen, immer auf die Abspaltung eines Moleküls Kohlendioxyd beschränkt bleibt. Hieraus geht hervor, daß in dem stets entstehenden Molekularreste $C_{20}H_{36}O$ ein besonders

---

[1]) Siwoloboff, B. B. 19 (1886), S. 795.

[2]) Beilstein, Handbuch der org. Chem. III. Aufl., Band II, S. 758.

[3]) Roemer und Schwarzer, B. B. 15 (1882), S. 1401.

festgefügter Komplex vorliegt, und weiterhin, daß der aliphatische Kern einen integralen Bestandteil des Gesamtmoleküls der Cyklogallipharsäure bilden muß.

Da die bisherigen Erfahrungen gelehrt hatten, wie sehr gerade bei dieser Säure die Versuchsergebnisse von der Einhaltung bestimmter Temperaturen abhängig sind, so mußte dieser Tatsache bei den im Anschluß hieran angestellten Oxydationsversuchen ganz besonders Rechnung getragen werden.

Demgemäß wurde das

Verhalten der Cyklogallipharsäure gegen Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung

1. bei 0°, 2. bei Zimmertemperatur, 3. beim Erwärmen auf dem Wasserbade untersucht.

Zu der Oxydation bei 0° und bei gewöhnlicher Temperatur im hellen Tageslicht wurden je 5 g Säure mit 6 g krystallisiertem Natriumkarbonat und 500 ccm Wasser auf dem Wasserbade in Lösung gebracht. In die mit Eis auf 0°, bezw. auf gewöhnliche Temperatur abgekühlten und während der Versuche bei diesen Temperaturgraden gehaltenen Lösungen, von denen besonders die erstere dabei eine seifenleimartige Beschaffenheit annimmt, wurde solange tropfenweise von einer 3%igen Kaliumpermanganatlösung zugegeben, bis die Flüssigkeiten dauernd eine Rosafärbung behielten. Hierzu waren bei beiden Versuchsanordnungen übereinstimmend 7,5 g $KMnO_4$ erforderlich. Beide Oxydationsversuche lieferten außerdem übereinstimmend: n-Buttersäure, Oxalsäure, Glyzerin und ein neues Oxydationsprodukt, welches die charakteristische Ferrichloridreaktion der Cyklogallipharsäure nicht mehr gibt. Außerdem waren in beiden Fällen auch noch geringe Mengen unveränderter Cyklogallipharsäure nachzuweisen. Die vollständige Zerstörung derselben gelang erst bei der Oxydation der Cyklogallipharsäure mit Kaliumpermanganatlösung auf dem Wasserbade.

20 g Cyklogallipharsäure werden mit 25 g krystallisiertem Natriumkarbonat und 500 ccm Wasser auf dem Wasserbade in Lösung gebracht und in diese Lösung unter fortdauerndem Erwärmen allmählich eine Lösung von 50 g Kaliumpermanganat in 1500 ccm Wasser eingetragen. Innerhalb einer halben Stunde ist die Oxydation vollendet und Entfärbung eingetreten. Nachdem der Manganschlamm durch Absaugen entfernt und mehrere Male mit heißem Wasser nachgewaschen ist, werden die vereinigten Filtrate auf dem Wasserbade auf 500 ccm eingeengt. Beim Ansäuern der restierenden Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure entsteht ein gelblicher, flockiger Nieder-

schlag, welcher auf dem Filter solange mit Wasser ausgewaschen wird, bis das abtropfende Wasser keinen Verdunstungsrückstand mehr hinterläßt.

Das gewonnene Oxydationsprodukt stellt nach dem Trocknen ein gelbliches, fettig anzufühlendes Pulver dar. Zur weiteren Reinigung wurde der Körper aus Alkohol umkrystallisiert. Hierbei schieden sich am Rande des Gefäßes gelbgefärbte, halbflüssige Massen aus, während der Boden der Krystallisierschale von einem fast weißen, in Nadeln krystallisierenden Körper bedeckt war. Zur vollständigen Reinigung genügt es, diese Krystalle aus verdünntem Alkohol umzukrystallisieren. Dieselben bilden alsdann farblose Nadeln, deren Schmelzpunkt bei genau 54° liegt. Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether, Benzol, Petroläther und verdünnten Alkalien.

Die alkoholische Lösung hinterläßt beim Verdunsten auf Papier einen Fettfleck und besitzt saure Reaktion. In derselben erzeugt Eisenchlorid nur Gelbfärbung, und Wasser scheidet daraus einen ebenso gefärbten Niederschlag aus. Silbernitrat bewirkt in der verdünnten alkoholischen Lösung einen weißen, flockigen Niederschlag. In verdünnten Alkalien ist der Körper vollkommen löslich. Brom wird nicht addiert.

Damit ist aber dieses Oxydationsprodukt als Säure und zwar als eine Fettsäure charakterisiert. Die Ermittelung der prozentualen Zusammensetzung der Säure konnte durch Untersuchung des Silbersalzes mit derjenigen der Molekulargröße vereinigt werden.

Das durch Fällen der neutralen Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat erhältliche Silbersalz stellt ein weißes, fettig anzufühlendes Pulver dar, welches bei 115° unter Zersetzung schmilzt.

1. 0,1394 g hinterließen 0,0410 g Ag.
2. 0,1610 „ „ 0,0485 „ „

	Gefunden:		
	1.	2.	Mittel
Ag:	29,41	30,12	29,76.

1. 0,2239 g ergaben 0,0659 g Ag, 0,4320 g CO_2 und 0,1845 g H_2O.
2. 0,1380 „ „ 0,0410 „ „, 0,2677 „ „ „ 0,1120 „ „

	Gefunden:					Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	Mittel	$C_{16}H_{31}O_2Ag$:
C:	52,62	52,90	—	—	52,76	52,93
H:	9,15	8,93	—	—	9,04	8,54
O:	8,76	8,46	—	—	8,61	8,80
Ag:	29,47	29,71	29,41	30,12	29,67	29,73.

Aus diesen Werten ergibt sich sonach für die freie Säure die Formel $C_{16}H_{32}O_2$ und damit das Molekulargewicht 256. Diese Resultate fanden eine weitere Bestätigung durch Titration der Säure mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge nach der Restmethode, wobei 0,441 g der Säure 0,04094 g Na sättigten.

Gefunden: Mol.-Gew. = 247,7. Berechnet für $C_{16}H_{32}O_2$ = 256.

Hiernach darf dieses Spaltungsprodukt der Cyklogallipharsäure als eine nach der allgemeinen Formel $C_n H_{2n} O_2$ bezw. $C_n H_{2n+1}COOH$ zusammengesetzte wirkliche Fettsäure, und zwar als eine Hexadecylsäure $C_{16}H_{32}O_2$ oder Pentadekankarbonsäure $C_{15}H_{31}\cdot COOH$ angesprochen werden.

Da nun von Säuren dieser Formel zur Zeit erst drei:

die Palmitinsäure mit dem Schmelzpunkt . . . . . 62°,
die Di-Normal-heptyl-essigsäure mit dem Schmelzpunkt . . 26—27°
und die 3-Methylpentadekansäure „ „ „ . . 65—66°

bekannt sind, so dürfte in diesem Oxydationsprodukt der Cyklogallipharsäure ein bisher unbekanntes Isomeres dieser drei Säuren gegeben sein. Dasselbe sei als Galliphar-säure bezeichnet.

Das nach Ausfällen der Gallipharsäure erhaltene Filtrat nebst Waschwässern gab nach dem Einengen mit Ammoniak und Calciumchlorid einen rein weißen, krystallinischen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen ein krystallinisches Pulver darstellte und bei der Analyse sich als Calciumoxalat erwies. (Gefunden 38,14% CaO; berechnet 38,35%.)

Das Filtrat vom Calciumoxalatniederschlage nebst den beim Umkrystallisieren der Gallipharsäure verbliebenen Laugen lieferte nach dem Ansäuern bei der Destillation im Dampfstrom ein sauer reagierendes Destillat, welchem Aether einen als farblose, sauer reagierende und bei 163° siedende Flüssigkeit zurückbleibenden Körper entzog. Die mit Kalilauge neutralisierte wässerige Lösung des Körpers gab mit Calciumchlorid und Silbernitrat Niederschläge. Das Calciumsalz zeigte die für das normale Calciumbutyrat charakteristischen Eigenschaften.

0,4650 g des Silbersalzes hinterließen 0,2560 g Ag.

Gefunden:	Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$:
Ag: 55,05	55,30.

Nach Entfernung der Oxalsäure und Buttersäure wurde die wässerige Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und der Trockenrückstand mit verdünntem Alkohol extrahiert.

Als Rückstand des alkoholischen Auszugs hinterblieb eine geringe Menge eines dickflüssigen, süß schmeckenden und neutral reagierenden Sirups, welcher beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat den charakteristischen Geruch nach Acrolein entwickelte. Damit durfte dieses vierte Spaltungsprodukt als identisch mit Glyzerin betrachtet werden.

Als Produkte der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Cyklogallipharsäure in alkalischer Lösung entstehen sonach: 1. Gallipharsäure: eine Hexadecylsäure $C_{16}H_{32}O_2$ mit dem Schmp. 54°, 2. Oxalsäure, 3. normale Buttersäure und 4. Glyzerin.

Destillation der Cyklogallipharsäure mit Zinkstaub.

In einem, an dem einen Ende zugeschmolzenen Verbrennungsrohr wurde in zwei Chargen ein inniges Gemenge von 15 g Cyklogallipharsäure mit 200 g Zinkstaub, welcher vorher durch Behandeln mit Essigsäure von Zinkoxyd befreit worden war, und einer etwa 15 cm langen Zinkstaubschicht als Vorlage der Destillation unterworfen. Das Verbrennungsrohr stand mit einer Kugelvorlage in Verbindung, an welche sich zwei mit Bromwasser beschickte Woulff'sche Flaschen anschlossen.

Die gasförmigen Zersetzungsprodukte waren farblos und wurden, wie die bei der Destillation des Calciumsalzes erhaltenen, von Bromwasser, unter Entfärbung dieses letzteren, absorbiert.

An flüssigen Destillaten wurde in einer Gesamtmenge von 5 g aus 15 g Cyklogallipharsäure ein schweres, gelblich-braunes, nach aromatischen Kohlenwasserstoffen riechendes Oel erhalten, welches sich, wie das entsprechende flüssige Produkt der Kalksalzdestillation, durch eine intensiv grüne Fluoreszenz auszeichnete. Dasselbe bestand in der Hauptsache aus einer zwischen 135—140° siedenden Fraktion, neben welcher in einer Menge von ca. 1 g noch eine oberhalb 200° übergehende Fraktion mit intensiv steinkohlenteerartigem Geruch gewonnen wurde.

Beim Eintragen dieser letzteren Fraktion in konzentrierte Schwefelsäure trat in unverkennbarer Weise der penetrante Geruch nach Naphthalin auf, dessen Nachweis denn auch durch Oxydation zu o-Phthalsäure mit Hilfe von Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung möglich war.

Hierbei trat wiederum, wie dies bereits bei der Oxydation der Cyklogallipharsäure mit Permanganat in alkalischer Lösung und ebenso bei der Nitrierung derselben beobachtet werden konnte, vorübergehend der Geruch nach Buttersäure, außerdem aber noch der Geruch nach Acrolein und ferner auch der beim Erhitzen der Cyklogallipharsäure auf 200° beobachtete Blüten- bezw. Heugeruch auf.

Die vom Mangansuperoxydniederschlage durch Filtration getrennte, wasserhelle Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterließ einen weißen, in kaltem Wasser nur zum Teil löslichen Rückstand. Der unlösliche Anteil zeigte nach dem Trocknen den Schmp. 185°. Derselbe durfte demnach als o-Phthalsäure angesprochen werden, deren Schmelzpunkt bei 184° liegt.

Da es wegen der geringen Ausbeute nicht möglich war, von der betreffenden Fraktion eine Verbrennung auszuführen, muß die Frage der voraussichtlich nicht einheitlichen Zusammensetzung dieser Fraktion noch offen bleiben. Immerhin ist jedoch in dem Nachweis der Gegenwart von Naphthalin ein wichtiges Argument mehr für die Annahme gewonnen, daß neben einem aliphatischen Kern auch ein cyklischer Komplex in dem Molekül der Cyklogallipharsäure enthalten ist. Diese Annahme erhielt eine weitere Bestätigung durch die Untersuchung der zwischen 135—140° übergegangenen Fraktion. Diese letztere stellte eine lichtbrechende Flüssigkeit dar, welche mit konzentrierter Salpetersäure augenblicklich und unter Entwickelung von Stickoxyd eine intensiv purpurrote Färbung annimmt. Eine Mischung von 1 Vol. konzentrierter Salpetersäure und 2 Vol. konzentrierter Schwefelsäure bewirkt Verkohlung. Gleichzeitig entwickelt sich ein ausgesprochener Geruch nach Krauseminzöl.

Vor dieser Hauptfraktion wurde in geringer Menge eine zwischen 90—100° übergehende Fraktion erhalten, welche sich ebenfalls nitrieren ließ und deren Nitroprodukt, besonders beim Eingießen in Wasser, deutlich den Geruch nach Nitrobenzol erkennen ließ.

Dieses Verhalten deutete sonach auf die Gegenwart aromatischer Kohlenwasserstoffe hin, eine Annahme, welche zunächst für die Fraktion 135—140° durch die bei der Elementaranalyse gewonnenen Zahlen ihre Bestätigung fand.

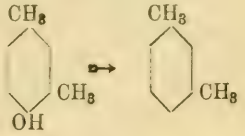
1. 0,1238 g gaben 0,4107 g CO_2 und 0,1070 g H_2O.
2. 0,1651 „ „ 0,5465 „ „ „ 0,1417 „ „

Aus diesen Resultaten berechnet sich folgende prozentische Zusammensetzung und damit der einfachste Formelausdruck: C_8H_{10}:

	1.	2.	Mittel	Berechnet für C_8H_{10}:
C:	90,47	90,27	90,37	90,56
H:	9,60	9,53	9,56	9,44,
	100,07	99,80	99,93	

d. h. die Zusammensetzung dieses Kohlenwasserstoffes entspricht der allgemeinen Formel C_nH_{2n-6} und damit derjenigen der Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe.

Von Benzolkohlenwasserstoffen der Formel C_8H_{10} sind nun aber zur Zeit bekannt: 1. Aethylbenzol Sdp. 134°; 2. o-Xylol Sdp. 141,9°; 3. m-Xylol Sdp. 138,9°; 4. p-Xylol Sdp. 138°, von denen zunächst die beiden letztgenannten Xylole: das m- und p-Xylol in Betracht kommen würden. Erinnert man sich nun aber, daß aus der Kalischmelze der Cyklogallipharsäure neben Cyklogallipharol ein Phenol isoliert werden konnte, welches nach seinem Siedepunkte, wie nach seinem Verhalten zu Ferrichlorid zuversichtlich identisch mit 1, 3, 4-(m-)Xylenol betrachtet werden konnte, so dürfte hiernach auch die weitere Annahme berechtigt erscheinen, daß in dem gewonnenen Kohlenwasserstoff das diesem Phenol entsprechende m-Xylol vorliegt, dessen Entstehung aus jenem sich ohne weiteres aus der Gegenüberstellung der betreffenden Formeln:



ergibt.

Als Destillationsrückstand hinterblieb ein braunroter, in konzentrierter Schwefelsäure beim Erwärmen löslicher Teer.

Einwirkung von Natriumamalgam auf die Cyklogallipharsäure.

5 g Cyklogallipharsäure wurden in 200 ccm absolutem Alkohol gelöst und in diese Lösung 300 g $1^1/_2$%igen Natriumamalgams eingetragen. Aus dem Reaktionsgemisch wurde jedoch lediglich die in Arbeit genommene Menge unveränderter Säure wiedergewonnen.

Die Cyklogallipharsäure nähert sich somit in dieser Richtung den höheren, ungesättigten Säuren der aliphatischen Reihe, wie z. B. Erucasäure [1]), Brassidinsäure [2]) und Behenolsäure [3]), welche beim Behandeln mit Natrium in alkoholischer Lösung ebenfalls nicht verändert werden. Wie Natriumamalgam ist auch metallisches Natrium ohne tiefere Einwirkung. Beim Eintragen in die alkoholische Lösung der Säure entsteht wohl ein in Alkohol unlösliches Natriumsalz; die daraus abgeschiedene Säure besaß jedoch den unveränderten Schmp. 89° und zeigte auch im übrigen alle Eigenschaften der Cyklogallipharsäure.

---

[1]) Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. III. Auflage. Bd. I, S. 528.

[2]) ibid.

[3]) ibid. S. 536.

Verhalten der Cyklogallipharsäure gegen Jodwasserstoffsäure und amorphen Phosphor unter Druck.

1 g Cyklogallipharsäure, 0,5 g amorpher Phosphor und 5 ccm Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7 wurden zunächst während zwei Stunden auf 100° erhitzt. Hierauf wurde das Rohr zur Verminderung des Druckes geöffnet, wobei eine größere Menge eines mit grüner Flamme brennenden Gases (Methyljodid?) entwich. Das wiederum geschlossene Rohr wurde hierauf von neuem während zwei Stunden im Bombenofen, jedoch diesmal auf 250° erhitzt. Auch hierbei war wieder eine größere Menge eines mit grüner Flamme brennenden Gases entstanden. Die durch gelöstes Jod braun gefärbte, ätherische Lösung des Reaktionsproduktes wurde durch Schütteln mit etwas wässeriger Thiosulfatlösung entfärbt. Als Verdunstungsrückstand hinterblieb eine weiße Masse von salbenartiger Konsistenz, die nach zwölfstündigem Aufbewahren bei gegen 0° zur Schmelzpunktbestimmung verwendet wurde. Derselbe ließ sich jedoch nur annähernd feststellen, da die Substanz schon bei 15°, besonders beim Agitieren in den halbflüssigen Zustand übergeht.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Beide Lösungen erzeugen auf Filtrierpapier keine Fettflecke. Die alkoholische Lösung reagiert sauer und wird durch wenig Wasser milchig getrübt, indem der Körper aus derselben in höchst fein verteiltem Zustande ausgefällt wird. Bromwasser wird von derselben entfärbt, und Eisenchlorid erzeugt darin einen weißen, flockigen, voluminösen Niederschlag.

Weiteres über diesen Körper festzustellen, war zur Zeit nicht möglich. Mit Rücksicht auf das beobachtete Verhalten und trotz der, wohl auf eine Verunreinigung zurückzuführenden, saueren Reaktion, dürfte dieses Reduktionsprodukt als ein Kohlenwasserstoff anzusprechen sein.

Endlich wurde noch das optische Verhalten der Cyklogallipharsäure untersucht. Die 3%ige alkoholische Lösung der Säure zeigte sich im 200 mm-Rohr inaktiv.

Zusammenstellung der erzielten Resultate.

1. Die Cyklogallipharsäure ist eine einbasische Oxykarbonsäure: $C_{21}H_{36}O_8$ oder $C_{20}H_{34}{<}^{OH}_{CO \cdot OH}$, welche mit Pyridin ein Additionsprodukt $C_{21}H_{36}O_8 \cdot C_5H_5N$ liefert.

2. Als ungesättigte Säure addiert die Cyklogallipharsäure zwei Atome Jod, liefert aber mit Brom ein Disubstitutionsprodukt $C_{21}H_{34}Br_2O_8$, welches noch 1 Mol. HBr bindet.

3. Salpetersäure bildet neben N.-Buttersäure und Oxalsäure, zwei isomere Dinitroderivate $C_{15}H_{23}(NO_2)_2 \cdot OH$, die durch Reduktion Nitro-amidoderivate liefern.

4. Bei 200° geht die Cyklogallipharsäure in ein Ketoanhydrid, bei 250° in Cyklogallipharol: $C_{20}H_{35} \cdot OH$, bezw. Cyklogallipharon: $C_{19}H_{36} \cdot CO$ über. Derselbe Körper entsteht bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes der Cyklogallipharsäure, sowie beim Schmelzen derselben mit Kalihydrat bei 300°. In letzterem Falle entstehen ferner: Essigsäure, Oxalsäure und Xylenol: $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot OH$ (1, 3, 4).

5. Kaliumpermanganat liefert in alkalischer Lösung eine neue Hexadecylsäure, die Gallipharsäure: $C_{16}H_{32}O_2$, neben Oxalsäure, N.-Buttersäure und Glyzerin.

6. Bei der Zinkstaubdestillation entsteht Naphthalin und Meta-Xylol: $C_6H_4(CH_3)_2$ (1,3).

7. Die Cyklogallipharsäure hat mit Wahrscheinlichkeit eine ähnliche Konstitution wie die von Knoevenagel u. a. dargestellten Cyklohexenkarbonsäuren.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

166. Ueber das Citropten.

(Citronenölstearopten, Citronenkampfer, Citrapten, Limettin.)

Von Ernst Schmidt.

(Eingegangen den 15. II. 1904.)

Das Stearopten des Citronenöls ist zuerst von Brissenot[1]) unter der Bezeichnung „Citronenöl-Campheroid" als ein in farblosen, durchsichtigen, glänzenden Krystallen erhältlicher Körper beschrieben worden. Später scheinen Blanchet und Sell[2]) dieselbe Substanz, wenn auch in viel unreinerem Zustande, in Händen gehabt zu haben. Der braun gefärbte, krystallinische Stoff, welchen diese Forscher aus dem Rückstande isolierten, der bei der Destillation des Citronenöls mit

[1]) Journ. de Pharm. 1829, 324; Buchners Rep. 40, 179.

[2]) Annal. d. Chem. 6, 281.

Wasser verblieb, dürfte wohl im wesentlichen nur das Citronenölstearopten und nicht das Hesperidin, wie damals vermutet wurde, enthalten haben.

Die ersten Analysen des Citronenölstearoptens liegen von G. J. Mulder[1]) vor, nach denen die Elementarzusammensetzung dieses Körpers der Formel $(C_2H_4O)_n$ entspricht. Mulder beschreibt dieses Stearopten als eine weiße, brüchige Substanz von krystallinischer Form und dem Geruche des Citronenöls. Dasselbe soll bei 46° schmelzen und bei höherer Temperatur sublimieren. Zu einem etwas anderen Resultate gelangte Berthelot[2]) bei der Analyse eines aus den Destillationsrückständen von Citronenöl isolierten farblosen, über 100° schmelzenden, krystallisierbaren Stoffes. Während Mulder einen Gehalt von 55,022 % C, 9,162 % H und 35,816 % O ermittelte, fand Berthelot 58 % C, 7,5 % H und 34,5 % O, Werte, die annähernd der Formel $C_{20}H_{30}O_9$ entsprechen würden.

Die krystallisierbaren Produkte des Citronenöls sind dann erst in der neueren Zeit durch L. Crismer[3]) wieder zum Gegenstande der Untersuchung gemacht worden. Aus dem zähen Rückstande, welcher bei der Destillation des Citronenöls unter einem Drucke von 10 mm verblieb, gelang es diesem Forscher eine bei 143—144° C. schmelzende Verbindung zu isolieren, die in ihrer Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_{10}O_4$ entsprach.

Anfang des Jahres 1900 gelangte ich durch die freundliche Vermittelung von Herrn Dr. H. von Soden in den Besitz von 1,5 kg Rückständen der Citronenöldestillation, welche die Firma Heine & Comp. in Leipzig die Güte hatte, mir zur weiteren Untersuchung zur Verfügung zu stellen. Es sei mir gestattet, Herrn Dr. H. von Soden, sowie der Firma Heine & Comp. in Leipzig für diese große Liberalität auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen zu dürfen.

Aus dem vorliegenden Materiale, welches eine braune, etwas zähe, salbenartige, von zahlreichen Krystalldrusen durchsetzte Masse von schwachem Citronenölgeruche bildete, war es Herrn Dr. H. von Soden gelungen, einen in farblosen, glänzenden, bei 146—147° C. schmelzenden Nadeln krystallisierenden Körper zu isolieren, dessen alkoholische Lösung eine schön blaue Fluorescenz zeigte. In letzterer Beziehung erinnerte die fragliche Substanz an die in der Neuzeit in verschiedenen Aurantiaceenölen aufgefundenen Methyläther der Anthranilsäure und Methylanthranilsäure. Abgesehen

[1]) Annal. d. Chem. 31, 69.
[2]) Ibidem 88, 346.
[3]) Ber. d. chem. Ges. 1891, Ref. 661.

schon von der Geruchlosigkeit und dem Schmelzpunkte, hat der aus dem Citronenöl isolierte Körper jedoch mit jenen Aethern und den denselben zu Grunde liegenden Säuren, der Anthranilsäure (Schmp. 145°) und der Methylanthranilsäure (Schmp. 179°) nichts zu tun, da sich derselbe als stickstofffrei und als nicht verseifbar erwies. Dieser Körper ist vielmehr, wie die weitere, zum Teil in Gemeinschaft mit Herrn A. Adlung[1]) ausgeführte Untersuchung lehrte, identisch mit dem von Crismer (l. c.) untersuchten Citropten und dem von Tilden und Beck[2]) aus Limettaöl isolierten Limettin.

Wenn ich über das Citropten bereits 1901[3]) eine vorläufige Mitteilung machte, so geschah es, weil in der jüngsten Zeit auch von anderer Seite das Auftreten dieses Körpers, welcher ohne Zweifel bereits von Crismer (l. c.) studiert wurde, im Citronenöl beobachtet ist.

So berichtet E. Theulier[4]), daß er nach dem Abdestillieren der Terpene des Citronenöls im Vakuum eine gelbe, beim Abkühlen erstarrende Masse erhalten habe, aus der er einen nicht schmelzenden Anteil, eine in schön gelben, bei 145° C. schmelzenden Nadeln krystallisierende Verbindung und eine amorphe, bei 76° C. schmelzende Substanz isolierte. Ferner beschreibt H. E. Burgeß[5]) zwei neue (?) Substanzen im Citronenöl, von denen die eine, kleine, bei 145° C. schmelzende Krystalle bildet, deren alkoholische Lösung deutlich blaue Fluorescenz zeigt.

Zur Isolierung des Citroptens aus den vorliegenden Citronenölrückständen wurden letztere mit dem 3—4fachen Volum Aether aufgeweicht, wodurch die Hauptmenge derselben in Lösung ging, wogegen ein anderer, das Citropten etc. enthaltender Teil, ungelöst blieb. Beim ruhigen Stehen setzte sich das Citropten als eine schwere, körnig-krystallinische Masse zu Boden, so daß die darüber stehende braune Flüssigkeit abgegossen und die auf dem krystallisierten Produkte lagernden, amorphen, gallertartigen Massen durch Abschlämmen leicht davon getrennt werden konnten. Die weitere Reinigung erfolgte zunächst durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Aceton und Methylalkohol, später durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol, unter Anwendung von wenig Tierkohle.

Das Citropten resultierte auf diese Weise in langen, farblosen, glänzenden Nadeln oder in säulenförmigen, durchscheinenden, farblosen Krystallen, die je bei 146—147° C. schmolzen und bei höherer

[1]) Inauguraldissert. Marburg 1901.
[2]) Ber. d. chem. Ges. 23, Ref. 500; 25, Ref. 585.
[3]) Apotheker-Zeitung 619.
[4]) Chem. Zentralbl. 1901, 113.
[5]) Chem.-Ztg. 1901, 602.

Temperatur zum größten Teil unzersetzt sublimierten. In siedendem Wasser waren die Krystalle nur wenig löslich; leichter lösten sich dieselben in Alkohol, Methylalkohol, Chloroform und Aceton. In Aether, Petroleumäther und Ligroin war die Verbindung nur wenig löslich. Die alkoholische Lösung zeigte schön blau-violette Fluorescenz, jedoch neutrale Reaktion. Von verdünnter Kalilauge wurde die Verbindung in der Kälte nicht gelöst; erst beim längeren Kochen trat Lösung ein. Mineralsäuren schieden aus letzterer Lösung einen krystallinischen Niederschlag aus, der nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100°, in dem Schmelzpunkt und in den Eigenschaften mit dem unveränderten Citropten übereinstimmte.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Citropten, wie bereits Crismer angibt, mit schön gelber, auf Zusatz von wenig Salpetersäure allmählich in ein sehr beständiges Grün übergehender Farbe. Durch einen etwas größeren Zusatz von Salpetersäure geht die gelbe Farbe der Lösung in Schwefelsäure in Rot über. Durch Zusatz von wenig Kaliumpermanganatlösung (1 : 100) geht die gelbe Farbe der Lösung des Citroptens in Schwefelsäure ebenfalls allmählich in Grün über.

Die Analysen des Citroptens ergaben folgende Daten:

	1.	2.	3.	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_4$:
C	63,92	63,83	63,82	63,98
H	5,04	5,01	4,75	4,85.

Diese Daten stehen nicht im Einklang mit der von Crismer für das Citropten aufgestellten Formel $C_{10}H_{10}O_4$, wohl aber mit der Formel $C_{11}H_{10}O_4$, welche von Tilden dem Limettin zuerteilt ist. Die Molekulargröße des Citroptens, bestimmt in Eisessiglösung nach Rauolt, ergab sich als:

199,6 204,7 209,1

für die Formel $C_{11}H_{10}O_4$ berechnet sich 206.

Das Citropten enthält zwei Methoxylgruppen: OCH_3. Bei der Bestimmung nach Zeisel ergab sich:

	1.	2.	3.	Berechnet für $C_9H_4O_2(O \cdot CH_3)_2$:
$O \cdot CH_3$	29,69	30,11	29,65	30,09.

Das entmethylierte Citropten: $C_9H_6O_4$, zeigt weder Aehnlichkeit mit dem Aeskuletin, noch mit dem Daphnetin. Beim vorsichtigen Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Phloroglucin und Essigsäure. Das Phloroglucin wurde durch den Schmp. 216—218°, die Fichtenspanreaktion und die Reaktion mit Vanillin, die Essigsäure durch Ueberführung in ihr charakteristisches Silbersalz identifiziert.

Essigsäureanhydrid und kochende Schwefelsäure von 2% verändern das Citropten nicht. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure resultiert ein in schön gelben Nadeln krystallisierendes Nitroderivat. Brom führt das Citropten (in Chloroformlösung) in das, zwischen 250 und 260° C. schmelzende Citroptendibromid: $C_{11}H_{10}Br_2O_4$, über; feine blaßgelbe Nadeln.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{10}Br_2O_4$:
Br 43,68	43,95.

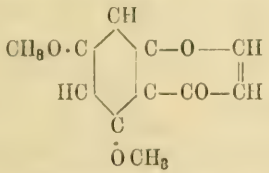
Das Citropten trägt den Charakter eines Säureanhydrids, bezw. Laktons. Als Säurezahl wurde 277,7 und 278,6 gefunden; für $C_{11}H_{10}O_4$ berechnet sich 271,8. Die aus dem Alkalisalz abgeschiedene Säure ist von sehr geringer Beständigkeit; dieselbe geht rasch wieder in ihr Anhydrid, das Citropten, über. Wird dagegen das Citropten in methylalkoholischer Lösung mit 2 Mol. NaOH und 2 Mol. CH_3J zwei Stunden lang auf 100° erhitzt, so bleibt ein Teil desselben unverändert, ein anderer Teil wird dagegen unter Ausschließung des Laktonringes anscheinend in einen Methyläther verwandelt. Wird letztere Verbindung mit Kalilauge verseift, so resultiert ein bei 215° C. schmelzender Körper von sauren Eigenschaften, der aus verdünntem Alkohol in kleinen, farblosen, drusenartig gruppierten Kryställchen erhalten werden kann. Durch wenig Eisenchlorid wird die verdünnt alkoholische Lösung dieses Körpers rotbraun gefärbt.

Nach dem skizzierten Verhalten scheint das Citropten zur Gruppe der Dioxycumarine zu gehören und als ein vom Phloroglucin sich ableitendes Isomeres des Dimethyl-Aesculetins und Dimethyl-Daphnetins anzusprechen zu sein. Die weitere Untersuchung der Methylderivate des Citroptens, mit der ich noch beschäftigt bin, dürfte hierüber weiteren Aufschluß geben.

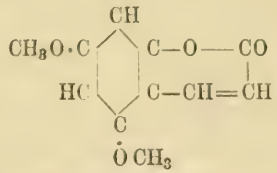
Ich habe den vorstehenden Mitteilungen, welche ich im August 1891 in der Apotheker-Zeitung (S. 619) niederlegte, nur hinzuzufügen, daß die weiteren Untersuchungen des Citroptens meine damaligen Annahmen über die Konstitution dieser Verbindung vollkommen bestätigt haben. Das Studium der Methylderivate des Citroptens, mit welchem ich zur Zeit meiner ersten Publikation über dieses Stearopten noch beschäftigt war, habe ich abgebrochen, da kurze Zeit darauf eine Arbeit von Tilden und Burrows[1]) erschien, in welcher diese Forscher durch Abbau des Dibromlimettins den Nachweis führen, daß das mit dem Citropten identische Limettin als ein Dimethoxycumarin anzusprechen ist. Eine indirekte Bestätigung hat diese Annahme weiter durch die Untersuchungen von Kostanecki und de Ruyter de

[1]) Journ. of the chem. soc. 1902, 508.

Wildt[1]) gefunden. Nach Ansicht dieser Forscher konnte das Limettin, welches ebenso wie das Citropten in der Kalischmelze in Phloroglucin und Essigsäure zerfällt, entweder nur das Dimethoxychromon 1,3 oder ein Dimethoxycumarin 1,3 sein:



Dimethoxychromon.



Dimethoxycumarin.

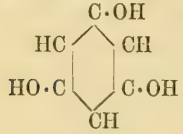
Kostanecki und de Ruyter de Wildt haben infolgedessen das Dimethoxychromon synthetisch dargestellt und gefunden, daß dasselbe völlig verschieden von dem Limettin ist.

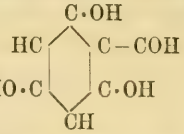
Nach dem Erscheinen der Publikationen von Tilden und Burrows einesteils und von Kostanecki und de Ruyter de Wildt anderenteils, habe ich mich, zur Ergänzung meiner ersten Mitteilung über das Citropten und zur Bestätigung der darin angedeuteten Konstitution dieser Verbindung, darauf beschränkt, dieses Stearopten synthetisch, und zwar durch Methylierung des von dem Phloroglucin sich ableitenden Cumarins darzustellen. Diese Synthese war von mir bereits im Jahre 1901, wenn auch mit sehr geringer Ausbeute, realysiert worden. Im Jahre 1902 habe ich dann Herrn Dr. F. Flächer veranlaßt, dieselbe zu wiederholen, da Tilden und Burrows angaben, daß ihnen die künstliche Darstellung des Limettins auf dem angedeuteten Wege nicht gelungen sei. Der Erfolg der Flächer'schen Versuche war jedoch der gleiche, wie der, welchen ich bei meinen früheren Arbeiten erzielte: es wurde Citropten, aber nur in sehr geringer Ausbeute erhalten.

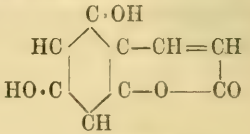
Zur gedachten Synthese des Citroptens führte Herr Flächer zunächst Phloroglucin nach den Angaben von Gattermann und Köbner[2]) durch Einwirkung von wasserfreier Blausäure und Chlorwasserstoff in größerem Umfange in Phloroglucinaldehyd über, wobei bei der Spaltung des intermediär gebildeten salzsauren Imids die Anwendung eines größeren Ueberschusses an verdünnter Schwefelsäure möglichst vermieden wurde: auf 40 g salzsaures Imid gelangten ca. 10 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:5) zur Anwendung. Der Phloroglucinaldehyd ist dann nach den Angaben von Baermann[3]) durch Ein-

[1]) Ber. d. chem. Ges. 35, 861.
[2]) Ber. d. chem. Ges. 32, 280.
[3]) Inauguraldissert. Freiburg i. Br.

wirkung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid und darauffolgende Verseifung des hierbei gebildeten Acetylderivates mit mäßig verdünnter Schwefelsäure in ein Dioxycumarin verwandelt worden:


Phloroglucin.


Phloroglucinaldehyd.


Dioxycumarin.

Um dieses Dioxycumarin, welches in seinen Eigenschaften den Angaben von Baermann entsprach, zu methylieren, wurde dasselbe (1 Mol.) in Methylalkohol gelöst, der Lösung zerriebenes Kalihydrat (2 Mol.) und Jodmethyl (2 Mol.) zugesetzt und das Gemisch hierauf bis zum Eintritt der neutralen Reaktion (etwa 3 Stunden lang) am Rückflußkühler erhitzt. Der Methylalkohol wurde alsdann verjagt, die restierende harzige Masse durch Auswaschen mit Wasser von Jodkalium befreit und nach dem Trocknen wiederholt mit Ligroin ausgekocht. Beim freiwilligen Verdunsten der Ligroinlösung schieden sich allmählich kleine, blaßgelb gefärbte, warzenartige Gebilde aus. Dieselben wurden gesammelt, mit Ligroin abgespült, getrocknet und hierauf wiederholt aus verdünntem Alkohol, unter Anwendung von wenig Tierkohle, umkrystallisiert. Auf diese Weise resultierten feine, farblose, glänzende Nadeln, welche bei 146—147° schmolzen und bei höherer Temperatur größtenteils unzersetzt sublimierten. Die Lösung dieser Krystalle in verdünntem Alkohol zeigte die charakteristische blau-violette Fluorescenz der Citroptenlösung. Von verdünnter Kalilauge wurde die Verbindung in der Kälte nicht gelöst; die freien Hydroxylgruppen des Dioxycumarins mußten daher in Methoxylgruppen verwandelt sein. Wurde die Mischung gekocht, so trat allmählich Lösung ein; nach dem Erkalten wurde daraus durch Mineralsäure jedoch die ursprüngliche Verbindung unverändert wieder abgeschieden.

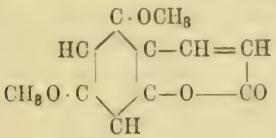
Auch gegen konzentrierte Schwefelsäure, gegen Schwefelsäure und wenig Salpetersäure, sowie gegen Schwefelsäure und wenig Kaliumpermanganat zeigte das methylierte Dioxycumarin das charakteristische Verhalten des Citroptens.

0,106 g obigen Dioxycumarins lieferten nach dem Verfahren von Zeisel 0,239 g AgJ.

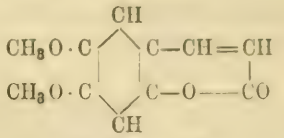
Gefunden:	Berechnet für $C_9H_4O_2(O \cdot CH_3)_2$:
$O \cdot CH_3$ 29,71	30,09.

Aus obigen Daten geht einesteils hervor, daß in der untersuchten Verbindung ein Dimethoxycumarin vorlag und anderenteils, daß

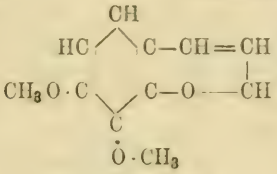
letzteres mit dem Citropten identisch ist. Dieses Stearopten ist somit, entsprechend meiner früheren Annahme, als ein Isomeres des Dimethyl-Aesculetins und des Dimethyl-Daphnetins anzusprechen:



Citropten



Dimethyl-Aesculetin



Dimethyl-Daphnetin.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

167. Ueber das Damascenin.

Von Dr. H. Pommerehne.

(Eingegangen den 10. X. 1902.)

Die im nachstehenden niedergelegten Beobachtungen mögen zur Ergänzung meiner früheren, das Damascenin betreffenden Mitteilungen dienen[1]), da ich durch den Wechsel meiner Tätigkeit zunächst genötigt bin, die weitere Ausführung dieser Untersuchungen zu unterbrechen.

Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure.

Wie ich bereits früher dargelegt habe, wird durch Jodwasserstoffsäure eine Methylgruppe aus dem Damascenin abgespalten[2]). Hierbei verbleibt ein krystallinischer Rückstand, welcher durch langsames Erkaltenlassen der Lösung in Jodwasserstoffsäure sich in tafelförmige Krystalle verwandelt. Der Schmelzpunkt der durch Absaugen und Abpressen vollständig farblos erhaltenen Krystalle lag bei 198—200°.

[1]) Dieses Archiv 1900, 531; 1901, 34.

[2]) Ibidem 1900, 545.

Es ist jedoch nicht ganz leicht, die an sich farblosen Krystalle von kleinen Mengen anhaftender Perjodide zu befreien.

0,2292 g der über Chlorcalcium und Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergaben 0,1862 g AgJ.

	Gefunden:	Berechnet für $C_8H_9NO_3$, HJ:
J	43,90	43,05.

Der etwas zu hohe Jodgehalt rührt jedenfalls von der kleinen Beimengung von Perjodiden her.

Chlorid. Wegen der Neigung zur Bildung von Perjodiden führte ich obiges Hydrojodid durch Digestion mit frisch gefälltem Chlorsilber in das Chlorid über und dunstete dessen Lösung bei sehr mäßiger Wärme auf ein kleines Volum ein, entfärbte die Flüssigkeit mit wenig Tierkohle und ließ sie schließlich, geschützt vor Licht, im Exsiccator verdunsten. Es resultierten farblose, kugelige oder warzenförmige, aus sehr feinen Nadeln bestehende Gebilde. Die Lösung dieser Krystalle neigt zur Zersetzung, so daß sie schon beim Eindampfen auf dem Wasserbade eine rotbraune Farbe annimmt.

1. 0,2112 g dieses Chlorids verloren beim Trocknen über Schwefelsäure und später bei 70—80° 0,0098 g an Gewicht. Bei 90° trat eine schwach rötliche Färbung auf; eine Gewichtsabnahme trat jedoch nicht mehr ein.
2. 0,2320 g verloren unter den gleichen Bedingungen 0,0104 g an Gewicht.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$2C_8H_9NO_3$, HCl + H_2O:
H_2O	4,64	4,48	4,23.

Die Bestimmung des Chlorgehaltes erfolgte in verdünnt alkoholischer, mit Salpetersäure angesäuerter Lösung. Das Chlorsilber wurde nach erfolgter Klärung sofort abfiltriert, da bei längerem Stehen und noch mehr beim Erwärmen eine tief rote Färbung eintrat und eine Abscheidung von braunen Flocken erfolgte.

1. 0,2014 g getrockneter Substanz lieferten 0,1429 g AgCl.
2. 0,1906 „ „ „ „ 0,1350 „ „

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_8H_9NO_3$, HCl:
Cl	17,56	17,50	17,44.

Das bei 50—60° getrocknete Chlorid schmolz bei 217—218°.

Gold- und Platindoppelsalze ließen sich von diesem Chlorid, wegen seiner stark reduzierenden Eigenschaften, nicht darstellen. Auch gelang es nicht, dieses Chlorid durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid zu acetylieren, da auch hier nur tief rotbraun gefärbte, amorphe Produkte resultierten.

Verhalten gegen Barytwasser.

Nach Schneider wird Damascenin durch siedendes Barytwasser unter Bildung eines Fehling'sche Kupferlösung reduzierenden Körpers verändert. Ueber die Natur dieser Substanz liegt nur die Angabe vor, daß dieselbe kein Zucker ist. Zum weiteren Verfolg dieser Notiz habe ich 1 g Damasceninhydrochlorid mit 3 g Barythydrat und 60 g Wasser 6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, wobei sich nur eine geringfügige Entwickelung alkalisch reagierender Dämpfe bemerkbar machte. Nach dem Entfernen des überschüssigen Barythydrats durch Kohlensäure und mäßigem Eindampfen der zuvor mit Tierkohle entfärbten Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten zu Drusen vereinigte Blättchen in reichlicher Menge aus. Dieselben erwiesen sich nach dem Absaugen und Abpresen als chlorfrei.

Aus der Mutterlauge konnten durch Eindampfen noch weitere Krystallisationen desselben Körpers erhalten werden, die jedoch durch Chlorbaryum verunreinigt waren.

Auf alkalische Kupferlösung übte diese Verbindung keine Reduktionswirkung aus. Bei 100° verlor dieselbe nichts an Gewicht.

0,2994 g dieser Verbindung lieferten 0,1038 g $BaSO_4$ = 20,38% Ba.

Obigen Versuch habe ich unter Anwendung von Damasceninsulfat wiederholt, hierbei jedoch nur 2 Stunden gekocht. Das Resultat war jedoch das gleiche, wie zuvor.

0,3608 g des hierbei erhaltenen Salzes lieferten 0,126 g $BaSO_4$ = 20,53% Ba.

Der Baryumgehalt beider Salze war somit der gleiche. Für $(C_9H_{10}NO_3)_2Ba$ würden sich jedoch 27,56% Ba berechnen, wogegen ein Salz der Formel $(C_9H_{10}NO_3)_2Ba + C_9H_{11}NO_3$ 20,20% Ba verlangt.

Die kalt gesättigte wässerige Lösung dieses Salzes wird durch Silbernitrat und Bleiacetat gefällt, nicht dagegen durch Kupferacetat.

In diesem Salze dürfte nur die Baryumverbindung des auch durch alkoholische Kalilauge gebildeten Umlagerungsproduktes des Damascenins[1]) vorliegen. Aether entzog der mit Essigsäure angesäuerten Lösung dieses Salzes eine stark blau fluorescierende Verbindung, welche in ihren Eigenschaften vollkommen mit dem früher beschriebenen (l. c.) Produkte übereinstimmte. Die tafelförmigen, leicht verwitternden Krystalle schmolzen lufttrocken bei 79—80°, nach dem Trocknen bei 50—60°, bei 140—141°. Das Damascenin dürfte daher sich gegen Barytwasser im wesentlichen ebenso verhalten, wie gegen Kalilauge und gegen Natriumkarbonat.

[1]) Dieses Archiv 1901, 35.

Verhalten gegen Baryumpermanganat.

Versetzt man eine wässerige Lösung von Damasceninhydrochlorid (1 : 100), die mit Barytwasser schwach alkalisch gemacht ist, bei gewöhnlicher Temperatur mit Baryumpermanganatlösung (1 : 100), so macht sich schon nach einem geringen Zusatz ein Geruch nach Methylamin bemerkbar. Der Zusatz der Baryumpermanganatlösung erfolgte so lange, bis die Mischung für einige Zeit eine bleibende Rotfärbung annahm. 1 g Damasceninhydrochlorid erforderte hierzu etwa 4 g $BaMn_2O_8$. Nach eingetretener Entfärbung wurde der Manganniederschlag abgesogen und ausgewaschen, hierauf in Wasser suspendiert und durch Zusatz von schwefliger Säure gelöst. Der nach dem Verdunsten verbleibenden Masse konnte nach dem Durchfeuchten mit Schwefelsäure durch Extrahieren mit Aether nur eine geringe Menge von Oxalsäure entzogen werden. Letztere Säure fand sich in weit beträchtlicherer Menge in dem Filtrate des Manganniederschlages, aus welchem sie, nach Entfernung der flüchtigen Basen, in krystallisiertem Zustande isoliert werden konnte.

Die flüchtigen Basen, welche bei der Oxydation des Damascenins unter obigen Bedingungen gebildet wurden, bestanden aus Ammoniak und Methylamin. Dieselben wurden durch die Platin-, bezw. Golddoppelsalze gekennzeichnet.

Das zunächst in Oktaëdern ausgeschiedene Ammoniumplatinchlorid enthielt 43,44% Pt. Das Methylaminplatinchlorid schied sich aus den Mutterlaugen in hellgelben, zu Warzen vereinigten Nadeln aus.

0,5156 g enthielten 0,2112 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $(NH_2CH_3, HCl)_2PtCl_4$:
Pt 40,96	40,96.

Das Methylamingoldchlorid resultierte in gelben Nadeln oder Tafeln, welche der Formel $NH_2 \cdot CH_3, HCl + AuCl_3 + H_2O$ entsprachen.

		Berechnet für	
Gefunden:	$NH_2 \cdot CH_3, HCl + AuCl_3 + H_2O$:		$NH_2 \cdot CH_3, HCl + AuCl_3$:
H_2O 4,40	4,63		—
Au 52,51	—		53,04.

Bei der Oxydation des Damascenins mit Chromsäure und Schwefelsäure konnte außer Ammoniak bisher kein charakterisierbares Produkt erhalten werden. Auch die Produkte, welche bei der Destillation des Damascenins mit Natronkalk, bezw. mit Zinkstaub erhalten wurden, haben bisher wenig Aufschluß über die Konstitution dieser Base ergeben.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.
Von Ernst Schmidt.

168. Ueber das Damascenin.

Von Dr. Oskar Keller.

(Eingegangen den 15. I. 1904.)

Die nachstehenden Untersuchungen schließen sich zum Teil direkt an die Arbeiten von H. Pommerehne[1]), zum Teil an eine Reihe von noch nicht veröffentlichten Versuchen an, welche dieser Forscher zur Ausführung brachte. Ich untersuchte zunächst das Verhalten des Damascenins gegen Brom, Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid und wandte mich dann speziell der Prüfung jener Säure zu, welche durch molekulare Umlagerung des Damascenins gebildet wird. Letztere schien in Rücksicht auf ihre Beständigkeit und Krystallisationsfähigkeit ein geeignetes Ausgangsmaterial zur Erforschung der chemischen Natur beider Verbindungen zu sein. Ich suchte zuerst das Vorhandensein einer Karboxylgruppe in dieser Säure experimentell nachzuweisen, nachdem sich die empirische Formel derselben, so wie sie Pommerehne aufgestellt hat, als richtig erwies. Dann charakterisierte ich das Stickstoffatom durch sein Verhalten gegen Jodmethyl und salpetrige Säure. Um die Konstitution des im Damascenin, resp. der daraus gebildeten Säure enthaltenen Kohlenstoffkernes zu erforschen, stellte ich schließlich eine Reihe von Versuchen zur Abspaltung des Stickstoffatomes an.

Salzsaures Damascenin.

Bei der Darstellung des salzsauren Damascenins aus den Samen von *Nigella damascena* verfuhr ich im allgemeinen nach den von Pommerehne gemachten Angaben[2]). Ich änderte das Verfahren nur insofern, als ich, unter Benutzung der von Pommerehne, Schneider und Schimmel & Co. gemachten Erfahrungen über das Verhalten des Damascenins gegen Alkalien, zur Abscheidung der Base aus dem salzsauren Auszuge Natriumbikarbonat anstatt der Soda anwandte.

Es gelang mir jedoch auch unter diesen Bedingungen nicht, eine größere Ausbeute zu erzielen: man erhält nach der von Pommerehne und mir benutzten Methode an salzsaurem Damascenin etwa 0,5—0,6 % des angewendeten Samens.

[1]) Dieses Archiv 1899, 475; 1900, 531 u. 1901, 34.
[2]) Dieses Archiv 1899, 475.

Die zunächst erhaltenen Krystalle von salzsaurem Damascenin waren mehr oder weniger grau gefärbt; zur Reinigung derselben löste ich sie in der gleichen Gewichtsmenge Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure bei mäßiger Wärme auf, filtrierte die Lösung und ließ sie langsam erkalten, wobei sich rein weiße Krystallnadeln ausschieden. Die aus den weiteren Mutterlaugen erhaltenen Krystalle befreite ich durch Absaugen und vorsichtiges Auswaschen mit absolutem Alkohol von der stark gefärbten Flüssigkeit, da die färbenden Verunreinigungen leicht von absolutem Alkohol aufgenommen werden, während das salzsaure Damascenin darin viel schwerer löslich ist. Ich konnte auf diese Weise aus tief braun gefärbten Lösungen, ohne Anwendung von Tierkohle, noch rein weiße Krystalle erhalten. Ebenso gelang es auch, direkt aus den durch Ausschütteln des Petroläthers erhaltenen salzsauren Lösungen durch Eindampfen bei etwa 40° und genügendes Auswaschen der abgesaugten Krystallmasse letztere direkt farblos zu erhalten.

In Betreff der Eigenschaften dieser Verbindungen stimmen meine Beobachtungen mit den von Pommerehne gemachten Angaben überein. Der Schmelzpunkt lag bei schnellem Erhitzen bei 193 bis 197°; im Augenblicke des Schmelzens trat lebhafte Zersetzung ein; vorher färbte sich die Substanz tief blau.

Die Bestimmung des Krystallwassers geschah durch Trocknen bei 90—100°:

1. 0,2032 g Substanz verloren 0,0226 g = 10,92%
2. 0,1996 „ „ „ 0,0220 „ = 11,02 „;

beim Trocknen im Wägegläschen verloren:

3. 0,1751 g Substanz 0,0158 g = 9,02%
4. 0,2490 „ „ 0,0220 „ = 8,83 „.

	Gefunden:				Berechnet für	
	1.	2.	3.	4.	$1\,H_2O$:	$2\,H_2O$:
H_2O	10,92	11,02	9,02	8,83	7,65	14,21%.

Das Salz enthält jedenfalls nur ein Molekül Krystallwasser, obgleich die gefundenen Werte dafür etwas zu hoch sind. Diese Erscheinung findet darin ihre Erklärung, daß durch das längere Erhitzen auf 90—100° eine geringe Zersetzung des Salzes stattfindet, wohl in der Weise, daß sich die Verbindung in Chlorwasserstoff und freie Base spaltet, die sich beide verflüchtigen. Auch die graublaue Farbe des getrockneten Salzes weist auf eine Zersetzung oder Veränderung hin. Außerdem stimmen die bei der Chlorbestimmung und der Elementaranalyse des lufttrockenen Salzes gefundenen Werte mit denen, die sich für die Formel $C_9H_{11}NO_3HCl + H_2O$ berechnen, gut überein.

1. 0,1806 g des bei 90—100° getrockneten Salzes ergaben 0,1171 g AgCl.
2. 0,2552 g des lufttrockenen Salzes ergaben 0,1570 g AgCl
3. 0,2548 „ „ „ „ „ 0,1536 „ „
4. aus 0,2496 g des lufttrockenen Salzes erhielt ich 0,4144 g CO_2 und 0,1428 g H_2O.

	Gefunden:				Berechnet für	
	1.	2.	3.	4.	$C_9H_{11}NO_3, HCl$:	$-+H_2O$:
Cl	16,0	—	—	—	16,32 %	—
Cl	—	15,21	14,9	—	—	15,07 %
C	—	—	—	45,28	—	45,86 „
H	—	—	—	6,4	—	5,94 „

Von der Darstellung weiterer Salze des Damascenins nahm ich vorläufig Abstand, da eine ganze Reihe solcher Verbindungen bereits von Pommerehne hergestellt und untersucht ist. Die dabei gefundenen Werte, sowie diejenigen, die ich im weiteren Verlauf meiner Versuche fand, stimmen gut mit der von Pommerehne für das Damascenin aufgestellten Formel $C_9H_{11}NO_3$ überein.

Einwirkung von Brom auf salzsaures Damascenin.

Nach den Beobachtungen von Pommerehne (Privatmitteilung) ist die Einwirkung von Brom auf Damasceninhydrochlorid verschieden, je nach der Art des Lösungsmittels, in welchem die Reaktion vor sich geht. Wendet man Lösungen sowohl des Salzes wie des Broms in Petroläther oder Wasser an, so scheint sich im wesentlichen nur bromwasserstoffsaures Damascenin zu bilden, während bei Anwendung von Lösungen in absolutem Alkohol eine Addition von Brom stattfindet.

1,0 g salzsaures Damascenin wurde zur Darstellung dieses Additionsproduktes in soviel absolutem Alkohol warm gelöst, daß sich auch nach dem Erkalten nichts ausschied, und alsdann tropfenweise eine Lösung von Brom in absolutem Alkohol zugesetzt. Als die anfangs beim Umschwenken wieder verschwindende rotgelbe Farbe bestehen blieb und die Mischung stark nach Brom roch, überließ ich sie etwa 24 Stunden sich selbst. Es schieden sich hierdurch nur wenige kleine, würfelähnliche, weiße Krystalle aus, die ich absaugte und mit wenig absolutem Alkohol auswusch. Die Mutterlauge überschichtete ich daher mit dem gleichen Volumen Aether. Nachdem die Mischung verschlossen zwei Tage gestanden hatte, waren noch reichlich Krystalle von derselben Form wie die direkt erhaltenen abgeschieden worden. Diese Krystalle lösten sich in lufttrockenem Zustande ziemlich leicht in Wasser und verdünntem Alkohol, etwas schwerer in absolutem Alkohol, fast garnicht in Aether. Ihr Schmelzpunkt lag bei 198—201°; einige Male fand ich ihn auch etwas höher. Beim Schmelzen trat lebhafte

Zersetzung ein und es resultierte infolgedessen eine schwarze Flüssigkeit. Ueber Schwefelsäure, sowie bei 90—100° verlor die Verbindung nichts an Gewicht, zeigte auch keine Veränderung in der Farbe.

Daß in dem Körper ein bromwasserstoffsaures Salz vorlag, ging daraus hervor, daß Silbernitrat in der wässerigen Lösung sofort eine Fällung von Bromsilber erzeugte.

1. 0,2744 g lufttrockene Substanz ergaben, durch Silbernitrat in wässeriger Lösung gefällt, 0,15 g AgBr.

2. 0,1628 g, in derselben Weise behandelt, ergaben 0,085 g AgBr.

3. 0,1472 g lieferten bei der Brombestimmung nach Carius 0,1948 g AgBr.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_9H_{11}Br_2NO_3$, HBr:
Br als HBr	23,61	22,2	—	18,9%
Gesamt-Br	—	—	56,32	57,1 „.

Nach diesen Daten dürften zwei Atome Brom addiert und zugleich das Bromwasserstoffsalz der neuen Verbindung gebildet worden sein, woraus auf das Vorhandensein einer doppelten Bindung im Moleküle des Damascenins zu schließen ist. Die zu hohen Werte bei 1. und 2. lassen sich dadurch leicht erklären, daß ein Teil des addierten Broms schon in der Kälte durch Silbernitrat mitgefällt wird.

Einwirkung von Acetylchlorid auf salzsaures Damascenin.

Die Einwirkung von Acetylchlorid, sowie von Essigsäureanhydrid auf das salzsaure Damascenin ist bereits von Pommerehne studiert worden (Privatmitteilung). Da sich jedoch weder in dem einen, noch in dem anderen Falle ein sicheres Resultat ergeben hatte, wiederholte ich diese Versuche.

1,0 g salzsaures Damascenin wurde mit 5,0 g Acetylchlorid am Rückflußkühler 1½ Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei trat ein heftiges Stoßen der siedenden Mischung ein; eine völlige Lösung der Substanz fand jedoch nicht statt. Die Mischung wurde sodann zur Entfernung des überschüssigen Acetylchlorids auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Hierdurch schmolz das Reaktionsprodukt zu einer braunen Flüssigkeit zusammen, die beim Erkalten zu einer harzartigen Masse erstarrte. Diesen Rückstand verrieb ich mit lauwarmem Wasser, welches dabei eine gelbliche Färbung annahm; beim Verdunsten der abfiltrierten wässerigen Flüssigkeit verblieb jedoch nur eine kleine Menge einer schmierigen, tiefbraunen Masse. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes blieb in Gestalt brauner, öliger Tropfen ungelöst und schied sich nach längerem Stehen wieder als harzige Masse am Boden ab. Durch Zusatz von Alkohol gelang es, das

Produkt in Lösung zu bringen, worauf ich die Flüssigkeit mit wenig frisch geglühter Tierkohle erhitzte und nach dem Filtrieren etwas eindampfte. Beim langsamen Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur resultierte eine kleine Menge von schwach gelblich gefärbten Krystallen, welche die Form rechteckiger Tafeln besaßen. Sie wurden aus verdünntem Alkohol noch einmal umkrystallisiert. Chlor war nicht darin nachweisbar.

Diese Verbindung löste sich leicht in Alkohol und auch in Aether auf; in kaltem Wasser war sie dagegen fast garnicht, in siedendem Wasser nur langsam, aber vollständig löslich, um sich beim Erkalten der Lösung in Nadeln wieder abzuscheiden. Der Schmelzpunkt des lufttrockenen Körpers lag bei 198—200°.

Bei dem obigen Versuche erzielte ich nur eine sehr geringe Ausbeute, die zur Ausführung einer Analyse nicht genügte; augenscheinlich hatte dabei eine tiefer greifende Zersetzung der Hauptmenge des Damascenins stattgefunden, wie schon die äußere Beschaffenheit des unmittelbaren Reaktionsproduktes, die braune Farbe und der unangenehme, brenzliche Geruch der harzigen Masse, zeigte. Daher versuchte ich, unter Anwendung von Essigsäureanhydrid, zu demselben Körper zu gelangen. Daß dies möglich sein würde, ließ sich schon aus den betreffenden Versuchen von Pommerehne schließen.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf salzsaures Damascenin.

1,0 salzsaures Damascenin wurde mit 5 ccm Essigsäureanhydrid etwa 1½ Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde alsdann in einem Schälchen auf dem Wasserbade zur Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrids bis zur Trockne eingedampft, wobei ein amorpher, gelber Rückstand verblieb. Diesen verrieb ich mit etwas Wasser, welches fast nichts aufnahm; dagegen schieden sich größere Mengen von weißen, amorphen Flocken ab. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit wenig kaltem Wasser löste ich das Reaktionsprodukt in Alkohol und überließ die Lösung der freiwilligen Verdunstung. Dabei schieden sich farblose, rechteckige Tafeln aus.

Diese Krystalle lösten sich leicht in Alkohol, etwas langsamer in Aether auf; in siedendem Wasser lösten sie sich ebenfalls, um sich beim Erkalten in nadelförmiger Gestalt wieder auszuscheiden. In kaltem Wasser war diese Verbindung fast unlöslich. Der Schmelzpunkt der tafelförmigen, aus Alkohol und der nadelförmigen, aus Wasser erhaltenen Krystalle war derselbe; er lag bei 203—204°. Eine Zersetzung der Substanz schien beim Schmelzen nicht stattzufinden; die Flüssigkeit erstarrte nach dem Erkalten krystallinisch.

Ueber Chlorcalcium, Schwefelsäure und bei 90—100° verlor der Körper nichts an Gewicht, zeigte auch keine äußerlich erkennbare Veränderung. Zur Analyse verwandte ich die über Chlorcalcium getrockneten Krystalle.

Aus der Art der Abscheidung, der Krystallform und den Löslichkeitsverhältnissen schloß ich, daß die obige Verbindung mit der durch Einwirkung von Acetylchlorid auf salzsaures Damascenin erhaltenen identisch ist. Der etwas niedrigere Schmelzpunkt letzteren Körpers erklärt sich wohl daraus, daß ich ihn nicht in ganz reinem Zustande erhalten hatte.

0,2518 g der Substanz ergaben 0,5438 g CO_2 und 0,1385 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $CH_3 \cdot CO - C_9H_{10}NO_3$:
C 58,9	59,19%
H 6,15	5,83 „

Diese Werte stimmen also mit den für ein Monoacetylprodukt berechneten gut überein.

Darstellung der aus dem Damascenin durch molekulare Umlagerung gebildeten Säure: Damascenin-S.

Bei dem Versuche, die im Damascenin enthaltene Methoxylgruppe durch Verseifung mit Kalilauge abzuspalten, hatte Pommerehne beobachtet, daß dabei eine Verseifung nicht stattfindet, wohl aber durch molekulare Umlagerung ein Körper von säureartigem Charakter entsteht, der eine äquivalente Menge Alkali bindet. Diese Umlagerung wird auch schon durch Alkalikarbonat und -bikarbonat hervorgebracht.

Ferner hatte Pommerehne konstatiert, daß das durch Trocknen bei höherer Temperatur von Krystallwasser befreite Damasceninhydrochlorid insofern eine Veränderung erfahren hatte, als dessen Lösung mit Alkalien keinen Niederschlag von freier Base mehr gab, und zwar war unter dem Einfluß der Wärme dieselbe Umlagerung bewirkt worden, wie sie die Einwirkung von Alkalien verursacht. Auch andere Agentien scheinen das Damascenin in der gleichen Weise zu beeinflussen, was daraus hervorgeht, daß ich bei der Einwirkung gewisser Körper auf Damascenin und auf jene Säure die gleichen Produkte erhielt. Jedenfalls ist diese Säure, die zunächst als „Damascenin-S“ bezeichnet sein mag, beständiger und vor allem leichter in freiem Zustande erhältlich als das Damascenin selbst, sodaß es vorteilhaft schien, die Konstitution dieser Verbindung zunächst zu erforschen.

Ich suchte daher eine größere Menge dieser Säure darzustellen, nachdem ich mich durch einen Vorversuch davon überzeugt hatte, daß der durch längeres Trocknen des Damasceninhydrochlorids bei

98—100° erhaltene Körper in seinen Eigenschaften und in seiner Zusammensetzung mit den Angaben von Pommerehne übereinstimmte. Ich erhitzte zu diesem Zwecke 25 g Damasceninhydrochlorid mehrere Tage lang auf 95—100°, bis das Gewicht nahezu konstant blieb. Das Salz färbte sich dabei bläulichgrau. Um aus diesem Produkt das Damascenin-S zu gewinnen, löste ich dasselbe in wenig Wasser auf und fügte zunächst eine berechnete Menge Kalilauge zu. Als ich jedoch eine Probe der Flüssigkeit, durch Zusatz eines weiteren Tropfens Kalilauge alkalisch gemacht, mit Aether schüttelte, zeigte die stark blaue Fluorescenz desselben, sowie der bedeutende Rückstand, den er beim Verdunsten hinterließ, daß ein großer Teil des Damascenins noch unverändert geblieben sein mußte. Demnach ist die Umlagerung einer größeren Menge des Damascenins durch Erhitzen, wenn überhaupt quantitativ durchführbar, so zeitraubend, daß dieses Verfahren nicht zweckmäßig erscheint.

Ich machte daher die Lösung des erhitzten Damasceninhydrochlorids durch Kalilauge alkalisch und kochte sie etwa eine Stunde lang am Rückflußkühler. Als ich dann eine Probe mit Aether schüttelte, trat zwar auch noch eine bläuliche Fluorescenz auf, aber der abgegossene Aether hinterließ so gut wie keinen Rückstand, sodaß ich annehmen konnte, die Reaktion sei vollendet.

Wie die Erfahrung bei der Darstellung von weiteren Mengen des Damascenin-S gelehrt hat, ist es zur quantitativen Umlagerung nötig, daß die alkalische Lösung nicht zu konzentriert ist. Am schnellsten und vollständigsten gelang die Operation, wenn ich das salzsaure Damascenin in etwa der fünffachen Menge Alkohol löste, Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion zusetzte und noch soviel Wasser zugab, daß das zunächst sich ausscheidende Chlorkalium gelöst blieb.

Nach dem Kochen dampfte ich die alkalische Lösung bis fast zur Trockne ein, nahm den Rückstand mit etwas Wasser auf und setzte Essigsäure bis zur stark sauren Reaktion zu. Diese essigsaure Flüssigkeit schüttelte ich hierauf so oft mit Aether aus, als derselbe noch blau fluorescierte. Dann destillierte ich von den vereinigten ätherischen Auszügen den größten Teil des Aethers ab, um den Rückstand freiwillig verdunsten zu lassen. Dabei schieden sich etwas bräunlich gefärbte Krystalle, teils blätterig, teils in schief sechsseitigen Tafeln aus, die stark nach Essigsäure rochen. Durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade, wobei die ganze Masse zu einem gelbbraunen Sirup schmolz, verjagte ich nach Möglichkeit die Essigsäure, löste den Rückstand in Wasser, kochte die Lösung mit etwas Tierkohle und dampfte das nur wenig gefärbte Filtrat zur Krystallisation

ein. Die erhaltenen Krystalle reinigte ich durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Wasser.

Mehrfach benutzte ich zur Darstellung der Säure stark gefärbtes, aus den letzten Mutterlaugen erhaltenes Damasceninhydrochlorid. In diesem Falle erhielt ich nach dem Abdestillieren des Aethers tiefbraune Flüssigkeiten, die nur sehr schwer Krystalle ausschieden und auch durch Behandeln mit Tierkohle sich kaum entfärben ließen. Diese Produkte reinigte ich in der Weise, daß ich sie stark eindampfte und dann konzentrierte Salzsäure zusetzte, worauf die besonders bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure schwer lösliche Chlorwasserstoffverbindung des Damascenin-S bald auskrystallisierte. Dieses Hydrochlorid konnte ich leicht durch Absaugen und Auswaschen mit absolutem Alkohol von der schwarzbraunen Mutterlauge trennen und dann daraus das Damascenin-S in reinem Zustande gewinnen. Versuche, diese Säure aus den mit Natriumbikarbonat alkalisierten und mit Petroläther ausgeschüttelten Rückständen von der Damascenindarstellung aus Nigellasamen zu gewinnen, haben bisher nur ein wenig befriedigendes Resultat ergeben.

Die durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigten Krystalle stimmten in den Eigenschaften und in der Zusammensetzung mit den Angaben von Pommerehne überein. Dieselben besaßen die Form von dicken, an den Enden schräg abgeschnittenen Prismen oder von Tafeln mit rhombischer Grundfläche. Meist waren die spitzen Winkel dieser Fläche abgestumpft, sodaß ein unregelmäßiges Sechseck entstand. An der Luft verwitterten die Krystalle ziemlich schnell. In Wasser und Alkohol lösten sie sich leicht auf, weniger leicht in Essigäther und Chloroform, noch schwerer in Aether. Die Lösungen in Alkohol, Aether, Essigäther und Chloroform zeigten eine schön blaue Fluorescenz. Die wässerige Lösung reagierte sauer; bei stärkerer Konzentration derselben lösten sich Karbonate, z. B. Kalium- und Natriumkarbonat, basisches Magnesiumkarbonat, basisches Kupferkarbonat leicht unter starker Kohlensäureentwickelung darin auf. Der Schmelzpunkt der lufttrockenen Verbindung lag bei 78°, nachdem sie schon bei 56° zu erweichen begann. Nach dem Trocknen bei 90° bis zur Gewichtskonstanz schmolz der Körper bei 143—144°. Die Wasserbestimmung ergab einen Gehalt von drei Molekülen Krystallwasser.

1. 0,7742 g verloren über Schwefelsäure 0,1720 g an Gewicht.
2. 0,2178 „ „ 0,0456 g.

	Gefunden:		Berechnet:
	1.	2.	
H_2O	22,45	20,94	22,97%.

Das Gewicht der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung nahm bei 90° nicht wesentlich ab. Durch schnelles Trocknen bei höherer Temperatur, sogar schon bei 50—60° scheint bereits eine geringe Zersetzung stattzufinden, worauf die etwas graue Färbung der so behandelten Substanz hinweist. Auch erhielt ich bei der Analyse des bei höherer Temperatur von Wasser befreiten Damascenin-S stets einen zu geringen Kohlenstoffgehalt. Es gelang mir aber, den Körper wasserfrei zu erhalten, indem ich ihn aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und Chloroform krystallisieren ließ. In dieser Form bildet er ebenfalls kleine, sehr harte, durchsichtige Tafeln und schmilzt bei 144°. Beim Aufbewahren über Schwefelsäure und beim Erhitzen auf 90—100° ist bei letzterem Produkt keine Veränderung bemerkbar.

1. 0,2959 g des lufttrockenen, aus Wasser krystallisierten Damascenin-S lieferten 0,5012 g CO_2 und 0,1950 g H_2O.

2. 0,2696 g der wasserfrei krystallisierten Substanz ergaben 0,5892 g CO_2 und 0,1523 g H_2O.

3. 0,219 g derselben Substanz ergaben 0,4770 g CO_2 und 0,1235 g H_2O.

4. Bei der Stickstoffbestimmung nach der Methode von Dumas lieferten 0,2402 g wasserfreie Säure 17,8 ccm Stickstoff.

5. 0,2572 g wasserfreies Damascenin-S ergaben bei 15,6° und 742 mm Druck 17,6 ccm Stickstoff.

	Gefunden:					Berechnet für	
	1.	2.	3.	4.	5.	$C_9H_{11}NO_3, 3H_2O$:	$C_9H_{11}NO_3$:
C	46,19	59,60	59,41	—	—	45,96	59,66%
H	7,36	6,3	6,3	—	—	7,23	6,07 „
N	—	—	—	8,21	7,67	—	7,73 „.

Daß bei der Behandlung des Damascenins mit Kalilauge eine Abspaltung von CH_3 nicht stattgefunden hat, geht aus den Versuchen von Pommerehne hervor, nach denen die Methoxylbestimmung dieselben Werte für das erhaltene Damascenin-S wie für das ursprüngliche Damascenin liefert. Ich habe diese Versuche wiederholt und bestätigt gefunden.

Bestimmung der Molekulargröfse des Damascenin-S.

Die Analysen des Damascenin-S selbst und der davon abgeleiteten Verbindungen bestätigen die Richtigkeit der Formel $C_9H_{11}NO_3$. Es konnte sich somit nur noch darum handeln, festzustellen, ob mit diesem einfachsten Ausdruck das Molekül des wasserfreien Damascenin-S tatsächlich dargestellt wird, oder ob ein vielfaches jener Formel zu wählen ist. Zu diesem Zwecke führte ich Molekulargrößebestimmungen sowohl nach der kryoskopischen, als auch nach der Siedemethode aus, Letztere hat jedoch bei Anwendung von Aether vorläufig kein brauchbares Resultat ergeben.

Die bei diesen Bestimmungen erhaltenen Resultate haben gezeigt, daß jener einfache Ausdruck zweifellos der Zusammensetzung des Säuremoleküls entspricht, jedoch erhielt ich nur unter bestimmten Versuchsbedingungen annähernd richtige Werte, während in anderen Fällen die erhaltenen Zahlen von den berechneten differierten. Als Lösungsmittel diente bei den kryoskopischen Bestimmungen Naphthalin; die Bestimmung wurde nach dem Verfahren von Baumann und Fromm (Berichte, Bd. 24, I.) in dem von diesen Forschern beschriebenen Apparate ausgeführt. Naphthalin schien das geeignetste Lösungsmittel zu sein, da Wasser von vornherein, in Rücksicht auf den Charakter als Säure, wohl ausgeschlossen war und Eisessig die Substanz nur sehr langsam und erst nach ziemlich starker Erwärmung löste. Dagegen trat beim Eintragen in geschmolzenes Naphthalin nach kurzem Rühren Lösung ein. Allerdings scheint auch hier das Lösungsvermögen bei einer Konzentration von etwa 6% erschöpft zu sein. Das zur Bestimmung angewandte Damascenin-S wurde wiederholt aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und Chloroform umkrystallisiert, bis es rein weiß aussah und bei 143—144° schmolz. Die erhaltenen Werte sind folgende:

	Naphthalin	Substanz	Depression	M =	Konzentration
1.	10,0420	0,1862	0,6°	215,4	1,86%
2.	10,2774	0,1441	0,45°	216,9	1,40 „
3.	10,5854	0,2222	0,675°	216,4	2,10 „
4.		0,4146	1,125°	242,3	3,91 „
5.		0,5886	1,475°	262,4	5,56 „
6.	16,6570	0,1127	0,25°	188,4	0,67 „
7.		0,1877	0,4°	196,1	1,12 „
8.	16,0791	0,1012	0,225°	194,7	0,63 „

Unter Anwendung von Benzol als Lösungsmittel ergaben sich kryoskopisch folgende Werte:

	Benzol	Substanz	Depression	M =	Konzentration
1.	20,4108	0,1124	0,015°	179,9	—
2.	20,09	0,1474	0,02°	179,3	—

Die Formel $C_9H_{11}NO_3$ verlangt das Molekulargewicht M = 181.

Salze des Damascenin-S.

Der Umstand, daß das durch Einwirkung von Alkalien etc. auf Damascenin erhaltene Reaktionsprodukt mit Mineralsäuren gut krystallisierbare, salzartige Verbindungen eingeht, weist darauf hin, daß

in dem Molekül der Verbindung eine basische Gruppe vorhanden sein muß. Für die Annahme, daß man es bei dieser Verbindung mit einer Amidosäure zu tun hat, sprach von vornherein das gesamte Verhalten derselben. Im Verlaufe der weiteren Untersuchung gelang es in der Tat auch, die Anwesenheit einer Imidgruppe, bezüglich der Gruppe $-NH \cdot CH_3$, durch das Verhalten des Körpers gegen salpetrige Säure, gegen Jodmethyl und gegen Jodwasserstoffsäure mit Sicherheit darzutun.

Die Anwesenheit einer Karboxylgruppe, COOH, geht aus der sauren Reaktion des Körpers, sowie der leichten Bildung von Metallsalzen, z. B. des Silber-, Kupfer- und Quecksilbersalzes, ferner aus der Bildung von Estern hervor.

Die Chlorwasserstoffverbindung und das Platinchloriddoppelsalz des Damascenin-S sind bereits von Pommerehne beschrieben worden. Zur weiteren Sicherung der Formel des umgelagerten Damascenins habe ich diese Salze von neuem dargestellt und analysiert und dabei die bezüglichen Angaben von Pommerehne bestätigt gefunden.

Hydrochlorid. Der Schmelzpunkt der reinen, lufttrockenen Verbindung lag bei schnellem Erhitzen bei 209—211°, öfter fand ich denselben jedoch auch niedriger, besonders bei langsamerem Erhitzen. Nach Pommerehne schmilzt das lufttrockene Hydrochlorid bei 199—202°.

Zur Analyse verwandte ich sowohl die durch Trocknen bei 60—70° entwässerte Substanz, als auch die lufttrockenen Krystalle. Die Analyse des getrockneten Hydrochlorids ergab für Kohlenstoff einen um 1% zu hohen Wert, jedenfalls infolge einer geringen Abspaltung von Chlorwasserstoff.

	Gefunden:				Berechnet für	
	1.	2.	3.	4.	$C_9H_{11}NO_3, HCl$:	$(C_9H_{11}NO_3 \cdot HCl, H_2O)$:
H_2O	7,66	—	—	—	—	7,64%
Cl	—	15,02	—	—	—	15,07 „
C	—	—	50,65	45,48	49,65	45,86 „
H	—	—	5,76	5,98	6,51	5,94 „.

Nach diesen Analysen kommt diesem Salze die bereits von Pommerehne aufgestellte Formel: $C_9H_{11}NO_3 \cdot HCl + H_2O$ zu.

Platindoppelsalz. Dasselbe resultierte in kleinen nadelförmigen, zu sternförmigen Gruppen vereinigten Krystallen von gelber bis gelbbräunlicher Farbe. Sie schmolzen in Uebereinstimmung mit den Angaben von Pommerehne lufttrocken bei 202—203°.

Gefunden:		Berechnet für $(C_9H_{11}NO_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 4H_2O$:
H_2O	8,43	8,53%
Pt	25,12	25,21 „.

Hydrobromid. Entsprechend dem Hydrochlorid dargestellt, scheidet sich dieses Salz aus wässeriger Lösung in gut ausgebildeten, farblosen, durchsichtigen Nadeln aus; aus der Mutterlauge erhielt ich bei freiwilliger Verdunstung auch tafelförmige Krystalle von derselben Form, wie sie das Hydrochlorid zeigt. Bezüglich seiner Löslichkeitsverhältnisse stimmt das Hydrobromid mit dem Hydrochlorid überein. Der Schmelzpunkt der lufttrockenen Krystalle lag bei 204—206°.

0,2278 g verloren, bei 60—70° im Tiegel getrocknet, 0,0152 g an Gewicht. Die Brombestimmung wurde mit lufttrockener Substanz ausgeführt; 0,1236 g ergaben dabei 0,0832 g AgBr.

Gefunden:		Berechnet für $C_9H_{11}NO_3 \cdot HBr + H_2O$:
H_2O	6,67	6,43 %
Br	28,64	28,57 „.

Dieses Hydrobromid enthält demnach nur ein Molekül Wasser, während die entsprechende Verbindung des Damascenins nach Pommerehne mit 2 Mol. Wasser krystallisiert.

Sulfat. Die konzentrierte wässerige Lösung des Damascenin-S wurde zur Darstellung dieses Salzes mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt und alsdann im Exsiccator über Schwefelsäure der freiwilligen Verdunstung überlassen. Beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade färbte sie sich rötlich. Es erstarrte schließlich die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, der aus feinen, glänzenden Nadeln bestand. Die durch Pressen zwischen Fließpapier isolierten Krystalle erwiesen sich als etwas hygroskopisch; ich trocknete sie deshalb über Chlorcalcium und verwandte sie in diesem Zustande zu den weiteren Untersuchungen. Die Krystalle waren farblos und durchsichtig und lösten sich außerordentlich leicht in Wasser. Der Schmelzpunkt lag nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei 209—210°.

Beim Trocknen im Tiegel bei 60—70° verloren 0,2368 g Substanz 0,0018 g an Gewicht, wobei sie sich etwas rötlich färbte.

0,2505 g ergaben 0,1998 g $BaSO_4$.

Gefunden:		Berechnet für $C_9H_{11}NO_3 \cdot H_2SO_4 + H_2O$:	$- + 2H_2O$:
H_2O	7,6	6,06	11,43 %
H_2SO_4	33,5	33,01	31,11 „.

Das über Chlorcalcium getrocknete Sulfat dürfte also ein Molekül Wasser enthalten. Die entsprechende Damasceninverbindung krystallisiert aus Wasser oder Alkohol ohne Krystallwasser.

Vergleicht man die entsprechenden Salze des Damascenins und seines Umlagerungsproduktes in Bezug auf den Schmelzpunkt und den Wassergehalt, so ergibt sich folgendes:

Salz mit	Damascenin		Umlagerungsprodukt	
	Schmp.	H_2O	Schmp.	H_2O
HCl	193—197°	1 Mol.	209—211°	1 Mol.
HBr	104—106°	2 „	204—206°	1 „
H_2SO_4	203—205°	wasserfrei	209—210°	1 „
H_2PtCl_6	?	4 Mol.	202—203°	4 „

Silbersalz. Versetzt man eine wässerige Lösung des Damascenin-S mit Silbernitratlösung, so scheidet sich, wenn die Lösungen nicht zu verdünnt sind, ein weißer, flockiger Niederschlag aus, der sich noch vermehrt, wenn man die Mischung mit Ammoniak genau neutralisiert. Ein Ueberschuß an Ammoniak bringt ihn wieder in Lösung. Zur Darstellung dieser Verbindung löste ich 1,0 g des Damascenin-S in möglichst wenig Wasser auf und fügte alsdann der Lösung so lange Silbernitrat zu, als noch ein Niederschlag entstand. Die Mischung versetzte ich dann mit verdünntem Ammoniak bis zur neutralen Reaktion. Der Niederschlag wurde dann sogleich durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt, da er sich bei längerem Verweilen in derselben durch Reduktion grau färbt. Auch unter diesen Bedingungen gelang es mir jedoch nicht, ein ganz weißes Salz zu erhalten.

Das anscheinend amorphe Salz löste sich in kaltem Wasser so gut wie garnicht auf. Beim Erwärmen damit trat, unter Braunfärbung, zunächst Lösung ein, doch schon nach kurzer Zeit entstand eine starke Trübung durch abgeschiedenes Silber, welches bei ruhigem Stehen der heißen Lösung die Wände des Reagensglases als Spiegel bekleidete. In Ammoniak, sowie in Salpetersäure war das Salz ohne wesentliche Färbung leicht löslich. Der Schmelzpunkt der lufttrockenen Substanz war nicht scharf bestimmbar.

Zur Bestimmung etwa vorhandenen Krystallwassers trocknete ich die Verbindung über Schwefelsäure; 0,1860 g verloren 0,0110 g.

2. 0,1860 g ließen 0,0702 g Silber zurück.

3. 0,1617 g ergaben 0,0480 g AgCl.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_9H_{10}AgNO_3 + H_2O$:
H_2O	5,91	—	—	5,88%
Ag	—	37,74	36,3	35,3 „.

Der zu hohe Wert, den ich für den Silbergehalt fand, erklärt sich wohl daraus, daß die Verbindung durch eine geringe Menge reduzierten Silbers verunreinigt war.

Kupfersalz. Die Eigenschaften und die Zusammensetzung dieser Verbindung sind verschieden, je nach den Versuchsbedingungen,

welche bei der Darstellung derselben obwalten. Wird die heiße verdünnte, wässerige Lösung des Damascenin-S mit Kupferkarbonat gesättigt, so scheidet sich beim Erkalten das entstandene Salz in tiefgrünen Nadeln aus, die zu kleinen sternförmigen Gruppen vereinigt sind. Aus der etwas eingedampften Mutterlauge erhielt ich eine weitere Menge von Krystallen. Ich bemerkte jedoch dabei, daß sich, neben grünen Krystallen, auch solche von rein blauer Farbe ansetzten. Diese Erscheinung kann vielleicht dadurch erklärt werden, daß sich je nach der Temperatur und der Konzentration der Lösung Verbindungen mit verschiedenem Wassergehalt, zum Teil auch basische Salze bilden.

Das grüne Salz löste sich in Wasser in der Kälte ziemlich schwer auf. In Alkohol war es ebenfalls schwer löslich; beim Erhitzen mit absolutem Alkohol löste sich eine reichliche Menge mit grüner Farbe; die daraus beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle waren jedoch nicht mehr grün, sondern blau gefärbt.

Eine Verbindung von blauer Farbe erhielt ich auch, wenn ich die wässerige Lösung des grünen Salzes eine Zeitlang zum Sieden erhitzte. Es schied sich dann allmählich ein blaues, in Wasser nicht lösliches Pulver ab, in welchem jedenfalls ein basisches Salz vorlag.

Der Schmelzpunkt der grünen Verbindung lag bei 215—217°. Die Wasserbestimmung geschah durch Trocknen im Tiegel bei 60—70° bis zur Gewichtskonstanz.

0,2018 g verloren 0,004 g. 0,1966 g dieses getrockneten Salzes ergaben 0,0356 g Cu_2S.

Gefunden:		Berechnet für $(C_9H_{10}NO_3)_2Cu + \frac{1}{2} H_2O$:	H_2O-frei:
H_2O	1,98	2,07%	—
Cu	14,46	—	15,02%.

Um die Bildung eines basischen Salzes zu vermeiden, suchte ich das Kupfersalz auch in der Weise herzustellen, daß ich Kupferkarbonat in eine wässerige Lösung des Damascenin-S im Ueberschuß bei gewöhnlicher Temperatur eintrug. Es schieden sich sehr bald kleine grüne Kryställchen in großer Menge aus, die ich mit dem überschüssigen Kupferkarbonat zusammen abfiltrierte. Nach dem Trocknen zog ich das Gemisch mit warmem absolutem Alkohol aus, der das gebildete Kupfersalz aufnahm und es beim freiwilligen Verdunsten in Form grüner, dicker Nadeln zurückließ. Diese Krystalle begannen bei 216° unter Zersetzung zu schmelzen und enthielten 6,93% Wasser (durch Trocknen bei 90—100° bestimmt). Für zwei Moleküle Wasser berechnen sich 7,84%. Dieses Salz stimmt somit in dem Wassergehalte mit dem früher erhaltenen grünen Salze nicht überein. Ein wasserfreies Salz erhielt ich dadurch, daß ich das Damascenin-S in ver-

dünntem Alkohol löste und Kupferkarbonat im Ueberschuß eintrug. Das Filtrat hinterließ beim freiwilligen Verdunsten ebenfalls grüne, nadelförmige Krystalle, denen jedoch auch blaue, pulverförmige Bestandteile in kleiner Menge beigemischt waren. Da sich diese Salze durch Auslesen nicht trennen ließen und bei dem Versuch, die Trennung mit warmem Alkohol zu bewirken, sich das Salzgemisch blau färbte, so bestimmte ich den Kupfergehalt dieses, kein Wasser enthaltenden Produktes, und fand ihn zu 16,25%, also höher, als einem reinen, neutralen Salze entsprechen würde. Dieser zu hohe Kupfergehalt dürfte auf die Anwesenheit eines basischen Salzes zurückzuführen sein; vielleicht ist jener blaue Körper als solches anzusprechen.

Methylester. Etwa 1,0 g des wasserfreien Damascenin-S wurde zur Darstellung dieses Esters in Methylalkohol gelöst, die Lösung in einem Kölbchen am Rückflußkühler auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Nach kurzer Zeit begannen sich nadelförmige Krystalle abzuscheiden, die sich jedoch nur als die Chlorwasserstoffverbindung der Säure erwiesen. Ich fügte daher zu der im Kölbchen gebliebenen Masse Methylalkohol bis zur Lösung der ausgeschiedenen Krystalle, erhitzte wieder und leitete eine Stunde lang Chlorwasserstoff ein. Die etwas rötlich gefärbte Lösung konzentrierte ich dann bei mäßiger Wärme, wobei sich wenige amorphe, rötliche Flocken ausschieden, die sich durch Vermischen der erkalteten Flüssigkeit mit etwas Wasser noch vermehrten. Ich filtrierte sie ab und engte das Filtrat bis zum Sirup ein. Die zunächst beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle waren mit der Chlorwasserstoffverbindung der Säure identisch; beim Stehen der dickflüssigen Mutterlauge über Schwefelsäure krystallisierte aber ein Körper in sehr feinen Nadeln aus, der lufttrocken schon bei 199—200° schmolz. Zur Analyse war jedoch die Menge dieser Verbindung zu klein. Ich behandelte deshalb eine andere Probe des wasserfreien Damascenin-S in der gleichen Weise, ließ aber nach der Reaktion die Methylalkohollösung direkt über Schwefelsäure langsam verdunsten. Hierbei erhielt ich zunächst ebenfalls eine kleine Menge der Chlorwasserstoffverbindung vom Schmelzpunkt 209—211°, dann aber feine Nadeln, die lufttrocken bei 192—195° schmolzen; nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol lag der Schmelzpunkt letzterer Verbindung scharf bei 199—200°.

Der Körper schien etwas hygroskopisch zu sein. Ich ließ ihn daher vor der Bestimmung des Krystallwassers kurze Zeit über Chlorcalcium trocknen. Der so behandelte Körper verlor bei 50—60° 4,83% an Gewicht. Bei höherer Temperatur scheint er sich unter Abgabe von Chlorwasserstoff zu zersetzen. 0,1104 g des bei 50—60°

getrockneten Körpers lieferten, in wässeriger Lösung mit Silbernitrat gefällt, 0,0672 g AgCl, entsprechend einem Chlorgehalte von 15,05 %. Den Chlorgehalt der lufttrockenen Verbindung fand ich zu 14,38 %.

	Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{10}(CH_3)NO_3, HCl + H_2O$:
H_2O	4,83	7,21 %
Cl in dem H_2O-haltigen Körper	14,38	14,23 „
Cl in dem H_2O-freien Körper .	15,05	15,33 „.

Der gefundene Chlorgehalt weist auf einen Ester obiger Formel hin; die entsprechenden Werte für die Chlorwasserstoffverbindung des Damascenin-S — wasserfrei 16,32 % und wasserhaltig 15,07 % Cl — weichen wesentlich davon ab. Es müßte jedoch jener Körper noch genauer als Methylester charakterisiert werden, was wegen Mangel an Material bisher noch nicht ausgeführt werden konnte.

Einwirkung von Brom auf das Damascenin-S.

0,5 g des Damascenin-S löste ich in wenig absolutem Alkohol auf und setzte eine konzentrierte Lösung von Brom in absolutem Alkohol zu, bis die rotgelbe Färbung nicht mehr verschwand. Schon nach kurzer Zeit begannen sich sehr kleine Nadeln abzuscheiden. Bei dem Versuch, diese Krystalle durch Erwärmen wieder zu lösen, schieden sich jedoch, als die Lösung dem Sieden nahe war, weiter reichliche Mengen von farblosen, nadelförmigen Krystallen aus, während die Flüssigkeit sich schnell entfärbte. Die Mutterlauge von diesen Krystallen überschichtete ich, nach Zusatz von etwas Brom, mit Aether, worauf sich beim Stehen noch eine kleine Menge derselben nadelförmigen, zu Büscheln gruppierten Krystalle abschied.

Die Verbindung löste sich in Wasser und Alkohol leicht auf, nicht aber in Aether. Ihr Schmelzpunkt, an lufttrockener Substanz bestimmt, lag bei 206—208°. Ueber Schwefelsäure, oder bei 60—70° getrocknet, nahm sie nicht an Gewicht ab; sie schien also frei von Krystallwasser zu sein.

0,1997 g, in Wasser gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit neutraler Silbernitratlösung versetzt, lieferten 0,1103 g AgBr = 23,5 % Br.

Aus diesem Resultat geht hervor, daß einerseits Brom in das Molekül des Damascenin-S eingetreten sein muß, andererseits ein Teil dieses Broms bereits direkt durch Silbernitrat gefällt wird.

Aus dem Filtrate obiger Bromsilbermenge resultierten nach dem Kochen desselben mit Salpetersäure und noch etwas Silbernitrat noch 0,1206 g AgBr, zusammen also 0,2309 g. entsprechend 49,2 % Br.

Da dieser Wert gegen den für ein bromwasserstoffsaures Dibromadditionsprodukt berechneten um rund 8% zu niedrig ist, führte ich zur weiteren Aufklärung zwei Brombestimmungen nach Carius und eine Elementaranalyse aus:

1. 0,2198 g ergaben 0,2434 g AgBr = 47,1% Br.
2. 0,3020 „ „ 0,3370 „ „ = 47,4 „ „
3. 0,2642 g lieferten 0,3082 g CO_2 und 0,0782 g H_2O, entsprechend einem Gehalte von 31,82% C und 3,31% H.

Nach obigen Daten sind nur zwei Atome Brom von dem Molekül des Damascenin-S addiert worden.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_9H_{11}Br_2NO_3$:
Br	47,1	47,4	—	46,92%
C	—	—	31,8	31,67 „
H	—	—	3,3	3,22 „.

Dieser Versuch ergibt erstens, daß die im Molekül des Damascenins konstatierte Doppelbindung auch in dem daraus durch molekulare Umlagerung entstandenen Damascenin-S noch vorhanden ist. Zweitens lehrt die Verschiedenheit dieses Reaktionsproduktes von der Verbindung, die durch Einwirkung von Brom auf Damascenin entsteht (s. S. 301), daß letzteres hierbei keine Umlagerung erleidet, wie es sonst durch eine Reihe von Agentien der Fall ist.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Damascenin-S.

Die Versuche mit dem salzsauren Damascenin hatten gezeigt, daß das daraus darstellbare Produkt der Einwirkung von Acetylchlorid und von Essigsäureanhydrid das gleiche ist. Da letzteres glatter als das Acetylchlorid auf Damascenin reagierte, so benutzte ich dasselbe, um auch in das Molekül des Damascenin-S eine Acetylgruppe einzuführen.

1,0 g Damascenin-S wurde mit 5 ccm Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler $1^1/_2$ Stunden lang zum Sieden erhitzt, wobei sich die Flüssigkeit nur schwach gelb färbte. Der nach Verjagung des überschüssigen Essigsäureanhydrids restierende Sirup lieferte auf Zusatz von Wasser dichte weiße Flocken, während von dem Wasser fast nichts aufgenommen wurde. Diese weiße Masse krystallisierte ich, nach dem Auswaschen mit Wasser, aus verdünntem Alkohol um. Die zunächst erhaltenen Krystalle waren noch etwas gelblich gefärbt; sie besaßen die Form rechteckiger Tafeln. Ich löste sie daher noch einmal in siedendem Wasser auf und ließ die Lösung langsam erkalten, wobei sich der Körper in farblosen Nadeln ausschied.

Der Schmelzpunkt der lufttrockenen Verbindung lag bei 203 bis 204°. Bei 60—70° getrocknet, verlor der Körper nichts an Gewicht, ebenso blieb das Gewicht bei längerem Stehen über Schwefelsäure konstant.

0,2110 g lieferten 0,4554 g CO_2 und 0,1158 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{10}(CH_3 \cdot CO)NO_3$:
C 58,86	59,19 %
H 6,13	5,83 „

Dieses Acetylprodukt gleicht in der Zusammensetzung, der Krystallform, der Löslichkeit und dem Schmelzpunkte dem aus salzsaurem Damascenin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhaltenen und dürfte wohl damit identisch sein. Hieraus folgt, daß das Damascenin unter dem Einfluß des Essigsäureanhydrids in die damit isomere Säure übergeht.

Es handelte sich nunmehr darum, zu untersuchen, an welcher Stelle die Acetylgruppe in das Molekül des Damascenin-S eingetreten ist. War sie an Stelle eines Wasserstoffatomes einer alkoholischen Hydroxylgruppe eingetreten, so mußte sich die Verbindung ohne Schwierigkeit verseifen und dadurch die Anwesenheit des Essigsäurerestes qualitativ und quantitativ nachweisen lassen. Die bezüglichen Versuche ergaben jedoch, daß das Acetyldamascenin weder durch alkoholische $^1/_2$ N.-Kalilauge, noch durch Magnesiumoxyd verseift wird. Der Säurecharakter der Verbindung $C_9H_{11}NO_3$ war jedoch durch den Eintritt der Acetylgruppe unverändert geblieben, da beim Behandeln mit Basen noch eine äquivalente Menge davon gebunden wurde. Es konnte sich somit eine esterartige Verbindung nicht gebildet haben, folglich konnte in dem umgelagerten Damascenin keine alkoholische Hydroxylgruppe vorhanden sein. Da verschiedene Beobachtungen das Damascenin-S als eine Amidoverbindung charakterisierten, so war es möglich, daß ein Wasserstoffatom am Stickstoff durch Acetyl ersetzt war. Diese Annahme bestätigte sich durch das Verhalten der Säure und ihres Acetylproduktes gegen Jodmethyl.

Einwirkung von Jodmethyl auf Acetyldamascenin.

Erhitzt man Damascenin oder das damit isomere Damascenin-S mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung im Wasserbade, so liefern, wie Pommerehne feststellte, beide Körper Additionsprodukte. Es war von Interesse, zu untersuchen, ob dieses Verhalten durch den Eintritt einer Acetylgruppe eine Aenderung erfährt.

1,0 g Acetyldamascenin wurde zu diesem Zwecke in wenig Methylalkohol gelöst und mit 3 ccm Jodmethyl in einem zugeschmolzenen Rohre zwei Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Die erhaltene Lösung wurde zur Verjagung des überschüssigen Jodmethyls etwas eingedampft, worauf sich beim Erkalten und ruhigen Stehen rechteckige, tafelförmige Krystalle ausschieden. Dieselben waren nach dem Waschen mit Methylalkohol fast farblos und enthielten kein Jod. Aus der Mutterlauge resultierten die gleichen jodfreien Krystalle. Dieselben schmolzen scharf bei 203,5°. In der Löslichkeit, Krystallform und dem Schmelzpunkte stimmte der erhaltene Körper mit dem Acetyldamascenin vollständig überein und erwies sich bei der weiteren Prüfung als damit identisch. Es ergab sich somit, daß das Jodmethyl auf das Acetylprodukt des Damascenin-S nicht eingewirkt hatte. Das Stickstoffatom mußte somit durch den Eintritt der Acetylgruppe in seinem Charakter verändert sein. Dies ist am einfachsten dadurch zu erklären, daß der Essigsäurerest an Stelle eines Wasserstoffatomes direkt an den Stickstoff getreten ist.

Eine Probe des Acetyldamascenins, die ich in derselben Weise fast 4 Stunden lang mit Jodmethyl erhitzte, erlitt ebenfalls keine Veränderung.

Einwirkung von Jodmethyl auf das Damascenin-S.

Nachdem Pommerehne bereits gefunden hatte, daß das saure Umlagerungsprodukt des Damascenins mit Jodmethyl reagiert (Privatmitteilung), studierte ich diese Verbindung genauer, um festzustellen, ob das Stickstoffatom in dem Damascenin-S in primärer, sekundärer oder tertiärer Bindung enthalten ist.

Zur Darstellung des Jodmethylates löste ich 1.0 g des Damascenin-S in Methylalkohol und setzte Jodmethyl im Ueberschuß zu. Die Mischung wurde alsdann in einem zugeschmolzenen Rohre $2^1/_2$ Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Aus dem Reaktionsprodukte erhielt ich weiße, seidenglänzende Nadeln, die sehr klein und zu kugeligen Aggregaten vereinigt waren. Bei langsamem Verdunsten konzentrierter Lösungen erhielt ich auch gut ausgebildete farblose Nadeln oder Blättchen. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fließpapier getrocknet. Dabei trug ich Sorge, durch starkes Pressen zwischen Fließpapier alle Flüssigkeit möglichst schnell zu entfernen, da sich besonders die klein krystallisierten Proben beim Trocknen an der Luft leicht gelb färbten, wenn sie noch größere Mengen von Mutterlauge einschlossen.

Der Körper löste sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether auf. In wässeriger Lösung gab er mit Silbernitrat sofort eine Fällung

von Jodsilber. Sein Schmelzpunkt lag, an lufttrockener Substanz bestimmt, bei 172—173°. Einige Male fand ich ihn auch etwas niedriger, etwa bei 170°.

1. 0,1818 g verloren über Schwefelsäure 0,017 g an Gewicht.
2. 0,1452 g ergaben 0,0951 g AgJ.

Gefunden:		Berechnet für $C_9H_{10}NO_8 \cdot CH_3 \cdot HJ + H_2O$:
H_2O	9,38	10,03%
J	35,39	35,38 „.

Bemerken möchte ich noch, daß alle oben angegebenen Merkmale mit denen übereinstimmen, welche das aus dem Damascenin selbst erhaltene Jodmethyl-Additionsprodukt zeigt. Beide Verbindungen dürften identisch sein; es hat also auch bei der Einwirkung des Jodmethyls auf das Damascenin zugleich eine molekulare Umlagerung des letzteren stattgefunden.

Zur weiteren Charakterisierung des erhaltenen Jodmethylates löste ich die bei der ersten Krystallisation erhaltenen schneeweißen Anteile desselben (3,5 g) in soviel Wasser, daß bei gewöhnlicher Temperatur alles gelöst blieb, und setzte dann die konzentrierte Lösung einer berechneten Menge krystallisierten Natriumkarbonats zu (1,39 g $Na_2CO_3 + 10H_2O$). Unter starker Kohlensäureentwickelung trübte sich die Flüssigkeit durch Abscheidung öliger Tropfen milchig weiß. Die ausgeschiedene Masse löste sich aber beim Umschwenken wieder auf. Ich fügte nun tropfenweise noch soviel konzentrierte Natriumkarbonatlösung zu, bis sich das Oel nicht wieder löste und die Mischung deutlich alkalisch reagierte, um sie dann mehrmals mit Aether auszuschütteln. Die letzten Reste des Reaktionsproduktes gewann ich durch Eindampfen der wässerigen Lösung zur Trockne und Ausziehen des fein gepulverten Rückstandes im Soxhlet'schen Extraktionsapparate mit Aether. Den gelblich gefärbten Rückstand, der nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Aethers blieb, ließ ich bei gewöhnlicher Temperatur stehen, um den Aether verdunsten zu lassen. Erst nach Verlauf von zwei Tagen begannen sich nadelförmige Krystalle abzuscheiden, bis schließlich ein großer Teil der sirupförmig gewordenen Flüssigkeit krystallinisch erstarrte. Ich nahm die Krystalle heraus, befreite sie durch Pressen zwischen Fließpapier von anhaftender Mutterlauge und trocknete sie bei gewöhnlicher Temperatur. Zur weiteren Reinigung löste ich sie in Essigäther und fügte der Lösung Petroläther bis zur starken Trübung zu. Schon nach kurzer Zeit begann die Krystallisation. Die auf diese Weise erhaltenen blätterigen Krystalle waren farblos und frei von Jod. Sie lösten sich leicht in Alkohol, Essigester, Chloroform, etwas schwerer in Wasser,

fast garnicht in Petroläther. In lufttrockenem Zustande schmolz die Verbindung bei 118—119°. Beim Trocknen über Schwefelsäure war ein Gewichtsverlust nicht bemerkbar.

0,1325 g lieferten 0,3426 g CO_2 und 0,0946 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{10}O_8 = N - CH_3$:
C	61,55	61,54 %
H	6,97	7,69 „.

Da ich bei der geringen Krystallisationsfähigkeit der Verbindung $C_9H_{10}O_8 : N \cdot CH_3$ nur eine geringe Menge des krystallisierten Produktes erhalten hatte, so benutzte ich zur weiteren Untersuchung zunächst die Mutterlaugen, die noch reichliche Mengen davon enthielten. Ich dampfte sie etwas ein, nahm sie mit Methylalkohol auf, fügte einige Kubikzentimeter Jodmethyl hinzu und erhitzte das Gemisch $1^1/_2$ Stunden lang in einem zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade. Die erhaltene gelbbraune Flüssigkeit wurde hierauf bei mäßiger Wärme zur Entfernung des überschüssigen Jodmethyls eingeengt und der Rückstand mit Wasser verdünnt. Dann leitete ich zur Zersetzung der gebildeten Perjodide Schwefelwasserstoff ein, bis die Lösung farblos geworden war, und filtrierte die ausgeschiedenen braunen Flocken ab. Das Filtrat dampfte ich, vor Licht geschützt, bei ca. 50° zur Krystallisation ein. Es schieden sich beim Erkalten weiße, zu kugeligen Gruppen vereinigte Kryställchen von derselben Form aus, wie sie das Produkt der ersten Methylierung zeigte. Sie wurden aus Wasser umkrystallisiert, abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und zwischen Fließpapier getrocknet. Die rein weiße, lufttrockene Verbindung schmolz bei 175—176°, nach dem Trocknen über Schwefelsäure und bei 50—60° schon bei 164—166°. Sie war in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich.

1. Beim Aufbewahren über Schwefelsäure nahmen 0,1986 g um 0,0104 g ab, einem Wasserverluste von 5,23 % entsprechend. Bei 50—60° erfolgte noch eine geringe Abnahme des Gewichts, sodaß der Gesamtverlust 6,44 % betrug.

2. 0,1882 g lufttrockener Substanz ergaben 0,124 g AgJ.

3. 0,1806 g der bei 50—60° entwässerten Verbindung lieferten 0,1262 g AgJ.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_9H_{10}O_8 \cdot N(CH_3) \cdot CH_3 \cdot J + H_2O$:
H_2O	5,23 (6,44)	—	—	5,07 % —
J	—	35,6	37,75	35,77 „ H_2O-frei 37,68 %.

Nach diesen Daten war von der als Ausgangsmaterial dienenden tertiären Verbindung noch ein Molekül Jodmethyl addiert worden; die

neue Verbindung mußte demnach den Charakter eines quaternären Alkylammoniumjodides tragen. Es wurde daher versucht, von ihr aus zu einem stickstofffreien Körper zu gelangen.

Zu diesem Zwecke löste ich eine kleine Menge davon in Wasser auf und schüttelte die Lösung mit überschüssigem feuchten Silberoxyd, um das Jod abzuspalten. Das stark alkalisch reagierende Filtrat unterwarf ich der Destillation, wobei ich ein wenig kaltes Wasser vorlegte. Obschon es bei einer Reihe von Tetraalkylammoniumhydroxyden auf diese Weise gelingt, den Stickstoff als tertiäres Monamin abzuspalten, erhielt ich hier weder ein alkalisches Destillat, noch zeigten die im Kölbchen auftretenden Dämpfe alkalische Reaktion. Ich setzte deshalb der im Kölbchen verbliebenen Lösung der Ammoniumbase Kalilauge zu und wiederholte die Destillation. Auch jetzt trat jedoch keine Abspaltung einer Aminbase ein.

Die jodfreie, einem Tetraalkylammoniumhydroxyd entsprechende Verbindung schien bei obiger Behandlung unverändert geblieben zu sein. Um diese Vermutung zu bestätigen, säuerte ich den Rückstand mit Salzsäure an, dampfte die Mischung zur Trockne ein und zog das gepulverte Salzgemisch mit absolutem Alkohol aus, wobei das Chlorkalium zurückblieb. Nach dem Verdunsten des Alkohols blieben nadelförmige, federartig aneinander gereihte Krystalle zurück, die über Chlorcalcium schnell verwitterten. Nach 24stündigem Trocknen über Chlorcalcium schmolzen sie bei 185—186°. Die wässerige Lösung gab mit Silbernitrat eine weiße Fällung von Chlorsilber. Gleichzeitig stellte ich aus einer Probe des quaternären Jodids durch Umsetzen mit Chlorsilber das entsprechende Chlorid her. Dabei erhielt ich leicht verwitternde Nadeln, die nach 24stündigem Trocknen über Chlorcalcium ebenfalls bei 185—186° schmolzen und vollständig denen glichen, die ich nach dem vorstehend angegebenen Verfahren erhielt, sodaß beide als identisch anzusehen waren. Hieraus folgt, daß obiger Destillationsrückstand noch die unveränderte quaternäre Base enthielt, diese also beim Kochen mit Wasser oder Kalilauge beständig ist.

Nach dem Verhalten gegen Jodmethyl dürfte das Damascenin und sein Umlagerungsprodukt als eine sekundäre Base anzusprechen sein. Diese Beobachtung findet eine Bestätigung durch das Verhalten des Damascenins und Damascenin-S gegen salpetrige Säure.

(Fortsetzung folgt.)

Anzeigen.

1/1 Seite zum Preise von M 50.—; 1/2 Seite zum Preise von M 30.—; 1/4 Seite zum Preise von M 20.—; 1/8 Seite zum Preise von M 10.—. Die Grundschrift ist Petit. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 4200 — M 10.—. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Verlag von Gustav Fischer in Jena.

Soeben erschien:

Statistische Vergleichstabellen zur praktischen

Koprologie

bei fieberlosen Patienten.

Für Mediziner und Nahrungsmittelchemiker.

Von

Baron Dr. Oefele,

praktischem Arzte für Diabetes- und andere Stoffwechselkrankheiten

z. Zt. Bad Neuenahr.

Preis: 4 Mark.

Schweisshemmend
THEODOR HAHN'S
FLÜSSIGE FORMALINSEIFE
Fl. à 250 gr. Mk. 1.30 } durch die
" " 1000 " " 3.00 } Apotheken.
TH. HAHN & Co. Schwedt a. O.

[6

Die direkten Steuern in Preussen

für den Gebrauch der Apotheker bearbeitet.

Enthaltend:

Einkommensteuer

nebst

Anleitung zur Selbsteinschätzung.

Ergänzungssteuer, Gewerbe- und Betriebssteuer, Grund- und Gebäudesteuer, Gemeindesteuern.

Mit ausführlichem Sachregister.

Herausgegeben vom

Deutschen Apotheker-Verein Berlin C. 2.

Preis Mark 1,60 (portofrei).

Signirapparat

allein. Erfindung des Pharmazeut.

J. Pospisil, Stefanau-Olmütz.

Unbezahlbar zum vorschriftsmässigen Signiren der Standgefässe, Schubladen, Preisnotiren etc. liefert schöne, dauerhafte Schilder in allen vorkommenden Grössen in schwarzer, rother und weisser Schrift. **Muster gratis.** Andere Signirapparate sind Nachahmungen. [3

Extr. Filicis Ph. G. IV.

Frisch bereitet.

Dr. Weppen & Lüders,

Blankenburg a. Harz. [5

von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

sämmtlicher Gefässe u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch

Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefässe.

Specialität: Einrichtung v. Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franco. [4

Vierteljahresschrift für praktische Pharmazie.

Von dieser mit großem Beifall aufgenommenen Zeitschrift erscheint demnächst

das zweite Heft.

Wer noch nicht abonniert ist, dieses Heft aber pünktlich zu erhalten wünscht, wird gut tun, recht bald bei seinem Postamte zu abonnieren. Ein Bestellschein lag dem Probehefte bei. Jährlicher Bezugspreis 5 Mark (ausschl. Bestellgeld).

Chemische Fabrik von Heyden Radebeul-Dresden.

Originalprodukte „HEYDEN"

von uns in die Medizin eingeführt:

Salicylsäure, salicylsaures Natrium, Salol, Creosotal, Duotal, Xeroform, Orphol, Acoin, Collargolum, Itrol, Solveol etc.

Neu: **Salocreol,**

zur äußerlichen Behandlung rheumatischer Erkrankungen und skrofulöser Drüsenanschwellungen.

Neu: **Gebrauchsfertige Nährklistiere**

nach Prof. Dr. Schmidt.

Neu: **Calodal.**

Eiweißpräparat zur subkutanen und rektalen Ernährung, sowie per os.

Wir liefern in bester Qualität **Acetylsalicylsäure** in Substanz und als leicht zerfallende Tabletten,

Guajacol, cryst. und liquid., **salicylsaures Wismut, Benzonaphtol, Betol, Phenacetin, Lactophenin, Hexamethylentetramin, Diacetylmorphinum hydrochlor., Kalium sulfoguaiacolicum** etc.

Verkauf durch den Gross-Drogenhandel.

Angefügt eine Beilage von S. Jourdan-Frankfurt a. M.

Druck von Denter & Nicolas, Berlin C., Neue Friedrichstrasse 43.

ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 242. Heft 5.

BERLIN.
Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.
1904.

Ausgegeben den 4. Juli 1904.

INHALT.

Seite

O. Keller, Ueber das Damascenin (Schluß) 321

H. Thoms, Ueber das Matico-Oel 328

Derselbe, Ueber die Konstitution des Petersilienapiols und Dillapiols . 344

A. Tschirch und **O. Saal,** Ueber das Colophonia-Elemi von Colophonia Mauritiana 348

Dieselben, Ueber Tacamahaca-Elemi 352

Dieselben, Allgemeine Betrachtungen über die Harze der Elemigruppe 366

G. Korndörfer, Ueber das Isokreatinin 373

F. Flaecher, Ueber die Umwandlung des Ephedrins in Pseudoephedrin 380

N. Waliaschko, Ueber das Robinin 383

A. Tschirch und **O. Saal,** Ueber das echte Tacamahac des Handels . . 395

Eingegangene Beiträge.

B. Molle und **H. Kleist,** Veronal.

G. Kaisner, Ueber Selbstreinigung einer eisenhaltigen Manganlösung.

A. Segin, Nachweis des Kokosfettes.

C. Hartwich und **M. Winckel,** Ueber das Vorkommen von Phloroglucin in Pflanzen.

A. Rosenstiehl, Ueber die Gegenwart von Lecithin im Weine.

E. Rupp und **A. Bergdolt,** Ueber eine titrimetrische Bestimmung der Erdalkalimetalle.

(Geschlossen den 25. VI. 1904.)

Diese Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften (in der Regel monatlich einmal) in einem jährlichen Umfange von 40 bis 50 Bogen. Ladenpreis für den Jahrgang Mk. 12,– .

Alle Beiträge für das „Archiv“ sind an die

Archiv-Redaktion

Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. *E. Schmidt* in Marburg (Hessen) oder Herrn Geh. Med.-Rat Professor Dr. *H. Beckurts* in Braunschweig, alle die Anzeigen u. s. w., überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an den

Deutschen Apotheker-Verein

Berlin C. 2, Neue Friedrichstr. 43

einzusenden.

Verhalten des Damascenin-S gegen salpetrige Säure.

0,5 g des Damascenin-S wurden in möglichst wenig Wasser gelöst, der Lösung 5 Tropfen Salzsäure zugesetzt und eine kleine Menge Natriumnitrit dazu gegeben. Beim Umschütteln trat unter Aufschäumen und Entwickelung roter Dämpfe eine lebhafte Reaktion ein, wobei sich die Flüssigkeit milchig trübte. Diese Trübung wurde durch fein verteilte, mit der Lupe erkennbare ölige Tröpfchen verursacht. Weitere Proben zeigten, daß die Ausscheidung nicht eintrat, wenn die Lösung der Säure stark verdünnt war. Die Mischung wurde nun mit Aether geschüttelt, worin sich die ausgeschiedene ölige Masse farblos löste. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Aethers blieben farblose, feine, nadelförmige Krystalle zurück, die ich aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte. Der Körper löste sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Essigester. In kaltem Wasser war er wenig löslich, dagegen löste er sich ziemlich reichlich und ohne Zersetzung in siedendem Wasser und krystallisierte beim Erkalten in farblosen Nadeln wieder aus. Der Schmelzpunkt der lufttrockenen oder über Chlorcalcium getrockneten Krystalle lag bei 150—152°. Eine Gewichtsabnahme fand bei längerem Stehen über Chlorcalcium nicht statt.

Nach dem Reaktionsverlaufe war anzunehmen, daß sich eine Nitrosoverbindung gebildet hatte. In der Tat gab der fragliche Körper sowohl die gewöhnliche Salpetersäurereaktion mit Schwefelsäure und Ferrosulfat, als auch die Nitrosoreaktion mit Phenol und Schwefelsäure.

Bei der Elementaranalyse ergaben 0,0962 g 0,1820 g CO_2 und 0,0470 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{10}O_3N-NO$:
C 51,59	51,43%
H 5,59	4,76 „.

Der Versuch beweist von neuem, daß sich das Stickstoffatom in dem Damascenin-S in sekundärer Bindung vorfindet.

Einwirkung von salpetriger Säure auf salzsaures Damascenin.

Zum Vergleich wurde der im vorstehenden beschriebene Versuch auch mit salzsaurem Damascenin ausgeführt, nachdem durch eine Vorprobe das Eintreten einer ganz ähnlichen Reaktion konstatiert war. Ich erhielt dabei feine, wenig rötlich gefärbte Krystallnadeln, deren Schmelzpunkt lufttrocken oder nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei 151—152° lag. Sie lösten sich leicht in Alkohol, Aether und Essigester auf, schwerer in Wasser. Ueber Chlorcalcium und Schwefelsäure nahmen sie nicht an Gewicht ab. Auch diese Verbindung lieferte die Nitrosoreaktion mit Phenol und Schwefelsäure.

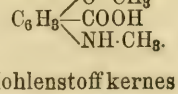
0,209 g über Chlorcalcium getrockneter Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,3882 g CO_2 und 0,0956 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{10}O_3N-NO$:
C 51,69	51,43%
H 5,22	4,76 „.

Letztere Verbindung gleicht in allen Eigenschaften völlig dem aus Damascenin-S erhaltenen Nitrosokörper, ebenso in ihrer Zusammensetzung, sodaß beide als identisch anzusehen sind. Es hat also auch hier neben der Bildung eines Nitrosokörpers zugleich eine Umlagerung des Damascenins stattgefunden, ebenso wie dies bei der Einwirkung von Jodmethyl und von Essigsäureanhydrid der Fall ist. Wie oben erörtert, ist mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß bei der Acetylierung des Damascenins und seines Umlagerungsproduktes die Acetylgruppe an das Stickstoffatom tritt. Nach den bisherigen Beobachtungen tritt eine Umlagerung des Damascenins immer dann ein, wenn das Stickstoffatom durch die Reaktion beeinflußt wird. Dies kann bei der Einwirkung von Brom nicht der Fall sein, da das Damascenin und sein Umlagerungsprodukt hiermit zwei verschiedene Körper liefern.

Ein vorläufiger Versuch, durch Kochen mit Kalilauge aus dem Nitrosokörper eine stickstofffreie Verbindung zu erhalten, führte nicht zum Ziele. Es konnte die Nitrosoverbindung unverändert aus dem Reaktionsprodukte zurückgewonnen werden.

Durch die bisherigen Versuche war es gelungen, in dem Molekül der aus dem Damascenin durch Umlagerung entstandenen Verbindung, dem Damascenin-S, einige Atomgruppen nachzuweisen, durch welche die drei Sauerstoffatome und das Stickstoffatom in ihrer Bindungsweise bestimmt wurden. Ferner zeigte es sich, daß die Umlagerung durch die wechselnde Bindung des Stickstoffatomes entweder allein verursacht oder wesentlich mitbedingt sein mußte. Es war zunächst experimentell festgestellt, daß in dem Molekül des Damascenin-S zwei Atome Sauerstoff als Karboxyl: COOH, das dritte als Oxymethyl: $O \cdot CH_3$ vorhanden sind. Da weiter das Stickstoffatom in Gestalt der Gruppe $-NH \cdot CH_3$ zugegen ist, so kann die Formel des Damascenin-S: $C_9H_{11}NO_3$, aufgelöst werden in:



Um die Natur des Kohlenstoffkernes C_6 zu ermitteln, welcher in dem Damascenin enthalten ist, stellte ich eine Reihe von Versuchen an, ohne jedoch bis jetzt bei der Mehrzahl derselben diesen Zweck in befriedigender Weise zu erreichen.

Nachdem Pommerehne bei der Oxydation des Damascenins mit Baryumpermanganat nur Oxalsäure, Ammoniak und Methylamin als greifbare Zersetzungsprodukte zu isolieren vermochte, versuchte ich die Oxydation mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung. Der Erfolg war jedoch nicht der gewünschte. Es blieb hierbei ein großer Teil des Damascenin-S unverändert, während ein anderer Teil unter Bildung von Oxalsäure und Ammoniak zersetzt wurde.

Beim Erhitzen mit Salzsäure, die bei 0° gesättigt war, auf 120° wurde aus dem Damascenin nur die Oxymethylgruppe in eine Hydroxylgruppe verwandelt. Das erhaltene Produkt $C_8H_9NO_3$, $HCl + H_2O$ stimmte in seinen Eigenschaften mit der von Pommerehne dargestellten Verbindung (s. 296) überein.

Bei der trockenen Destillation scheint die Karboxylgruppe des Damascenin-S abgespalten zu werden, wenigstens weisen die analytischen Daten, die ich bei der Untersuchung eines aus diesem Zersetzungsprodukte dargestellten Platinsalzes erhielt, darauf hin.

Die Reduktion des Nitrosodamascenins mit Wasserstoff in st. nasc. lieferte Produkte, deren Studium noch nicht zum Abschluß gediehen ist. Durch Kochen mit Salzsäure wird das Nitrosodamascenin in Damascenin-S zurückverwandelt.

Beim Schmelzen des Damascenins mit Harnstoff resultierten Verbindungen, die vielleicht weiteren Aufschluß über die chemische Natur dieser Base geben werden. Ich behalte mir vor, über diese und andere Versuche, welche ich mit dem Damascenin ausgeführt habe, in einer weiteren Abhandlung zu berichten.

Verhalten des Damascenin-S bei längerem Sieden mit Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127°.

Bei den verschiedenen Versuchen zur Bestimmung der Methoxylgruppen in dem Damascenin und in seinem Umlagerungsprodukte, dem Damascenin-S, hatte es sich gezeigt, daß eine weitere Abscheidung von Jodsilber-Silbernitrat stattfindet, wenn man die betreffende Substanz noch länger als bis zur Klärung der vorgelegten Silbernitratlösung mit Jodwasserstoffsäure erhitzt. In den Monatsheften für Chemie 1903, S. 707 ff., veröffentlichen Goldschmidt und Hönigschmidt eine Reihe von Versuchen, aus denen hervorgeht, daß auf die gleiche Weise außer den als $O-CH_3$ vorhandenen Methylgruppen auch solche, die an Stickstoff gebunden sind, zur Abspaltung und zum Nachweis gebracht werden können. Da nun Pommerehne gefunden hatte, daß bei der Oxydation des Damascenins mit Baryumpermanganat unter anderen Produkten Methylamin gebildet wird, so konnte daraus das

Vorhandensein einer Methylgruppe am Stickstoff vermutet werden. Es war daher von Interesse, weiter festzustellen, ob es möglich sei, durch fortgesetztes Sieden des Damascenin-S mit Jodwasserstoffsäure dieses an Stickstoff gebundene Methyl ebenfalls als Jodmethyl zu eliminieren.

Zu diesem Zwecke wurden 0,4021 g des wasserfreien Damascenin-S nach dem Zeisel'schen Verfahren mit Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° behandelt. Schon nach 35 Minuten trat Klärung der Silberlösung ein; der entstandene Niederschlag wurde daher gesammelt, in Jodsilber übergeführt und gewogen. Die Berechnung ergab 7,67% CH_3.

Gefunden:	Berechnet (CH_3 als O—CH_3):
CH_3 7,67	8,28%.

Es wurde nun sofort von neuem Silbernitratlösung vorgelegt und das Erhitzen noch weitere 23 Stunden fortgesetzt. Nach dieser Zeit mußte der Versuch unterbrochen werden, da die Flüssigkeit im Kölbchen bis auf ein ganz kleines Volumen verdunstet war und reichliche Mengen von Joddämpfen sich zu entwickeln begannen. Die hierbei noch abgeschiedenen Mengen von Jodsilber-Silbernitrat, denen allerdings etwas Phosphorsilber beigemischt war, ergaben noch 0,6415 g AgJ. Aus der Gesamtmenge des erhaltenen AgJ = 1,1247 g berechnen sich also 19,79% CH_3.

Gefunden:	Berechnet für 2 mal CH_3:
CH_3 19,79	16,57%.

Der gefundene Wert ist also etwas zu hoch, sodaß bei der anhaltenden Einwirkung von Jodwasserstoffsäure wohl noch tiefer greifende Zersetzungen stattgefunden haben müssen.

Versuche, den unter obigen Bedingungen gebildeten entmethylierten Körper zu kennzeichnen, waren bei der geringen Menge der vorliegenden Substanz nicht von Erfolg. Ich konnte nur konstatieren, daß das Reaktionsprodukt, nach Entfernung des Jods, in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid unter allmählicher Abscheidung kleiner braungelber Kryställchen reagierte. Immerhin ergibt der Versuch eine Bestätigung dafür, daß eine Methylgruppe am Stickstoff vorhanden sein muß, wie es das Verhalten des Damascenins und Damascenin-S gegen Permanganat, sowie gegen Jodmethyl wahrscheinlich machte.

Um über den durch längere Einwirkung von Jodwasserstoff entstandenen Körper Aufschluß zu erhalten, versuchte ich, dasselbe Ziel durch Erhitzen von salzsaurem Damascenin unter Druck zu erreichen. Zu diesem Zwecke schloß ich 1,0 g salzsaures Damascenin mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° und einer starken Messerspitze voll rotem Phosphor in ein Rohr ein, und erhitzte dasselbe 2 Stunden lang

auf 150°. Nach dem Erkalten hatten sich große Mengen von farblosen, nadelförmigen Krystallen ausgeschieden, die sich auf Zusatz von Wasser lösten. Die Lösung wurde von dem überschüssigen Phosphor abfiltriert und etwas eingedampft. Die sehr bald sich ausscheidenden weißen, verfilzten Nadeln wurden nach dem Erkalten gesammelt und zwischen Tonplatten gepreßt. Der Körper schmolz lufttrocken bei 213—214°. In kaltem Wasser war er nicht vollständig löslich, beim Sieden trat Lösung unter gleichzeitigem Auftreten einer gelblichen Färbung ein. Nach dem Erkalten schieden sich kleine Kryställchen von weißer bis bräunlicher Farbe aus, die im Gegensatz zu dem ursprünglichen Körper kein Jod mehr enthielten. Demnach mußte durch das Erhitzen der Lösung zum Sieden Jodwasserstoff abgespalten sein; der Körper konnte also nur schwach basische Eigenschaften besitzen.

Um die erhaltene Verbindung eingehender studieren zu können, suchte ich eine größere Menge derselben herzustellen, indem ich 5,0 g salzsaures Damascenin in entsprechender Weise mit Jodwasserstoff behandelte. Bei letzterem Versuche war jedoch, auch nach 7 stündigem Erhitzen auf 150—160°, keine Abscheidung von Krystallen zu bemerken, wie dieselbe bei dem ersten Versuche nach dem Erkalten des Rohres auftrat. Ebenso erhielt ich, als ich mehrere Rohre mit je 1,5 g salzsaurem Damascenin und 15 ccm Jodwasserstoffsäure in der gleichen Weise und in der gleichen Zeit wie oben behandelte, nach fünfstündigem Erhitzen nur in einem Rohre jene krystallinische Abscheidung, während die übrigen eine klare Flüssigkeit enthielten. Jene Krystalle, in denen ein jodwasserstoffsaures Salz vorlag, untersuchte ich daher zunächst für sich.

Sie schmolzen lufttrocken bei 213—214°, ein Teil jedoch erst zwischen 220—224°. Aus dem unscharfen Schmelzpunkt, sowie aus dem Umstande, daß das Produkt beim Befeuchten mit Wasser einen intensiven Geruch nach Phosphorwasserstoff entwickelte, ging hervor, daß die Verbindung noch nicht in reinem Zustande vorlag. Da sie sich jedoch beim Versuch, sie durch Umkrystallisieren zu reinigen, unter Abgabe von Jodwasserstoff zersetzte, so suchte ich sie nur durch möglichst sorgfältiges Pressen zwischen Tonplatten von aller anhaftenden Mutterlauge zu befreien und untersuchte sie dann nach dem Trocknen im Exsiccator weiter.

Ueber Schwefelsäure nahm die Verbindung nicht an Gewicht ab. Beim Liegen an der Luft färbte sie sich nach und nach gelblich. Wurde die Verbindung mit Wasser zum Sieden erhitzt, so schied sich beim Erkalten ein jodfreier Körper ab, dessen Schmelzpunkt zwischen 240—260° schwankte. Zur Jodbestimmung löste ich den Körper unter Zusatz von Salpetersäure in Wasser auf und fügte Silbernitratlösung

zu. Dabei färbte sich die Mischung schwarzbraun. Um das abgeschiedene Jodsilber zu isolieren, dampfte ich das Gemisch zur Trockne ein, behandelte den Rückstand mit rauchender Salpetersäure, nahm ihn dann mit Wasser auf und filtrierte schließlich das Jodsilber von der nur wenig gelblich gefärbten Flüssigkeit ab. 0,1732 g lieferten 0,1782 g AgJ = 55,59% J.

Aus den in den übrigen Rohren enthaltenen Flüssigkeiten suchte ich das jodfreie Reaktionsprodukt zu isolieren, in der Hoffnung, dieses leichter als das Jodid in reinem Zustande zu erhalten. Ich dampfte daher die von dem überschüssigen Phosphor abfiltrierten Lösungen auf etwa ein Drittel ein, brachte den gelben Rückstand in einen Scheidetrichter und fügte Kaliumkarbonatlösung bis zur alkalischen Reaktion zu. Dabei färbte sich die Mischung rötlich, während sich ein weißer, krystallinischer Niederschlag abschied. Ich ließ nun zunächst die Flüssigkeit abfließen und wusch den Niederschlag zuerst im Scheidetrichter, dann auf einem Filter mit kaltem Wasser aus, worin sich nur sehr geringe Mengen zu lösen schienen. Die Krystalle wurden zwischen Tonplatten getrocknet. (Kryst. A.)

Die alkalische Flüssigkeit wurde dann noch vollständig mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestilliert und der Rückstand der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es resultierten etwas bräunlich gefärbte Blättchen, die ich zwischen Tonplatten trocknete. (Kryst. B.) Sie wurden ebenso wie die als A bezeichneten noch einmal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Beide Körper lösten sich kaum in kaltem, leicht in siedendem Wasser, um sich beim Erkalten wieder abzuscheiden. In Alkohol und Aether waren sie leicht löslich. Eine Gewichtsabnahme fand über Schwefelsäure nicht statt. Der Schmelzpunkt beider Körper lag bei 170,5—171°.

1. Von der 12 Stunden über Schwefelsäure getrockneten Verbindung A lieferten 0,1440 g 0,3440 g CO_2 und 0,0840 g H_2O = 65,15% C und 6,53% H.

2. Die Verbindung B wurde in gleicher Weise behandelt; 0,2348 g lieferten 0,5632 g CO_2 und 0,1376 g H_2O = 65,42% C und 6,55% H.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_6H_4<^{OH}_{NH_2}$:
C	65,15	65,42	66,05%
H	6,53	6,55	6,42 „

Beide Körper sind nach Zusammensetzung und Gesamtverhalten identisch. Die gefundenen Werte stimmen annähernd mit denen überein, die sich für ein Amidophenol berechnen. Die Differenz im Kohlenstoffgehalt rührt vielleicht davon her, daß die Verbindung noch nicht ganz rein war oder schon etwas Sauerstoff aufgenommen hatte. Daß

in der Tat ein Amidophenol vorlag, ging aus dem Verhalten der Verbindung gegen folgende Agentien hervor:

Kalte Kalilauge löste den Körper leicht auf. Mit Natriumnitrit und Schwefelsäure gab er die Phenolreaktion, mit Bromwasser in verdünnt-alkoholischer Lösung zuerst eine Rotfärbung, dann eine starke Trübung unter Verschwinden der Färbung. Auf einen Abkömmling des Anilins weist das Eintreten einer intensiv roten Färbung auf Zusatz von Natriumhypochlorit oder von Kaliumdichromat zu der salzsauren Lösung hin. Weiter brachte der Zusatz von Eisenchlorid zur salzsauren Lösung des Körpers eine tiefrote Färbung hervor, eine Reaktion die direkt auf ein Amidophenol hinweist.

Von den drei Amidophenolen mußte in diesem Falle nach dem Schmelzpunkte die Orthoverbindung vorliegen; reines o-Amidophenol schmilzt bei 170°, die vorliegende Verbindung bei 170,5 – 171°. Nach diesen Daten ergibt sich, daß bei längerem Erhitzen von salzsaurem Damascenin mit Jodwasserstoffsäure auf 150—160° CO_2 und zweimal CH_3 abgespalten wird, ferner, daß sich das Damascenin und Damascenin-S von dem o-Anisidin ableiten, also ein Benzolkern in diesen Verbindungen enthalten ist. Das Damascenin-S kann als eine in der NH_2-Gruppe methylierte o-Anisidin-Karbonsäure betrachtet werden.

Der jodhaltige Körper stellt jedenfalls nicht die Jodwasserstoffverbindung des o-Amidophenols vor, wie der hohe Schmelzpunkt des Körpers lehrt. Auch der Jodgehalt (55,59%) würde gegen den jenes Salzes um 2% zu hoch sein. Es müssen vielmehr noch weitere Spaltungsprodukte des Damascenins bei obigem Verfahren gebildet sein, wie aus folgendem hervorgeht: Wurde die alkalische, mit Aether ausgeschüttelte Lösung mit Salzsäure angesäuert, so ließ sich jetzt ein Körper durch Aether extrahieren, der zunächst als Sirup nach dem Verdunsten des Aethers zurückblieb und einen eigenartigen, an Storax erinnernden Geruch besaß. Untersuchungen hierüber sind noch nicht ausgeführt; ich behalte mir dieselben, ebenso wie die Studien über die Stellung der COOH-Gruppe des Damascenin-S am Benzolkern, sowie der Beziehungen letzterer Verbindung zum Damascenin, vor.

Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.

Mitgeteilt von H. Thoms.

Ueber das Matico-Oel[1]).

Von H. Thoms.

(Eingegangen den 6. IV. 1904.)

Das Matico-Oel hat vor einigen Dezennien als Mittel gegen Gonorrhöe im Arzneischatz eine nicht unbedeutende Rolle gespielt. Man ist von seiner Verwendung zu genanntem Zweck indes wieder zurückgekommen, wohl weil in der Zusammensetzung des auf den Markt gebrachten Matico-Oeles sich erhebliche Schwankungen bemerkbar machten und damit die Verläßlichkeit der therapeutischen Wirkung erschüttert war. Mit dem Namen Matico werden nämlich in Südamerika sehr verschiedene Pflanzen bezeichnet, deren Blätter von den echten des Maticobaumes Piper angustifolium Ruiz et Pavon nur schwierig unterschieden werden können. So sind denn absichtliche oder unbeabsichtigte Verwechselungen der Blätter die Ursache gewesen, daß unter dem Namen Matico-Oel ganz verschiedene Produkte gehandelt wurden.

E. Gildemeister und Fr. Hoffmann[2]) berichten, die neuerdings importierten Maticoblätter unterschieden sich von den früher im Handel befindlichen zwar wenig im Aussehen, aber beträchtlich in Bezug auf ihren Gehalt an ätherischem Oel und dessen Eigenschaften. Während man früher 1—3,5 % eines auf Wasser schwimmenden Oeles erhielt, gewinne man jetzt 3—6 % eines in Wasser untersinkenden Oeles.

Das Matico-Oel früherer Jahre vom spez. Gew. 0,93—0,99 war schwach rechtsdrehend, das neuerdings erhaltene Oel vom spez. Gew. 1,06—1,13 dreht die Ebene des polarisierten Lichtes $\alpha_D = -0^0 25'$ oder bis $+5^0 34'$. Ein anscheinend von einer dritten Blättersorte herrührendes Oel (Ausbeute 0,3 %) hatte das spez. Gew. 0,922 und den Drehungswinkel $\alpha_D = -27^0 28'$.

Flückiger[3]) entdeckte in dem Matico-Oel, das Anfang der 80er Jahre des vorigen Jahrhunderts in den Handel kam, den Maticokampher, welcher nach dem Abdestillieren der bis 200° übergehenden Anteile aus dem Rückstande „in bis 2 cm langen und 5 mm dicken hexagonalen Säulen“ erhalten werden konnte. Der Schmelzpunkt des Kamphers liegt nach Hintze[4])

[1]) Vorgetragen in der Sitzung der D. Chem. Ges. in Berlin am Montag, den 28. März 1904.

[2]) Die ätherischen Oele, S. 424, Berlin, Verlag von Julius Springer, 1899.

[3]) Pharmakognosie, III. Aufl., S. 747.

[4]) Tschermaks Mineralogische Mitteilungen 1874, 227.

bei 94°. Er ist optisch aktiv und besitzt nach H. Traube[1]) in Chloroformlösung das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -28{,}73°$ bei 15°, in geschmolzenem Zustande auf 15° berechnet $[\alpha]_D = -29{,}17°$.

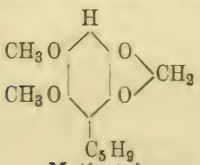
Auf Grund einer im Flückiger'schen Institut in Straßburg i. E. von Kügler[2]) ausgeführten Elementaranalyse hält dieser die Identität des Maticokamphers mit Aethylkampher $C_{10}H_{15}(C_2H_5)O$ für möglich.

Schimmel & Co.[3]) haben in neuem Matico-Oel keinen Maticokampher mehr auffinden können. Aus einem von ihnen destillierten Oele (spez. Gew. 1,077; $\alpha_D = -0°25'$) konnten sie Asaron isolieren. Außerdem vermuten sie in dem Oel Methyleugenol, da bei der Oxydation mit Permanganat eine bei 174° schmelzende Säure entstanden sei, die sie für Veratrumsäure ansprechen.

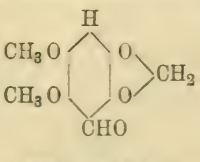
In neuerer Zeit haben E. Fromm und K. van Emster[4]) eine eingehende Untersuchung von Matico-Oel ausgeführt. Sie hatten von Schimmel & Co. ein Matico-Oel erhalten, welches die Bezeichnung „schwere Anteile" trug. Es hatte bei 15° ein spezifisches Gewicht von 1,123 und unterscheide sich hierin also nicht von den neueren Matico-Oelen. „In seinen chemischen Eigenschaften aber sei das Oel von allen bisher untersuchten verschieden, denn es enthalte weder Maticokampher noch Asaron und scheide überhaupt unter keinen Bedingungen weder vor noch nach dem Fraktionieren, auch nicht bei größter Winterkälte, irgend einen festen Bestandteil ab."

Die fraktionierte Destillation des Oeles zeige, daß es im wesentlichen aus einer einzigen Substanz bestehe, welche als Maticoäther bezeichnet wird. Dieser stellt, frisch destilliert, ein hellgelbes, schwach fluoreszierendes, mit Wasserdämpfen schwer übergehendes Oel vom spez. Gew. 1,136 bei 17° und dem Sdp. 282—285° dar. Nach dem Ergebnis zahlreicher Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen entspreche der Maticoäther der Formel $C_{14}H_{18}O_4$. Bei der Einwirkung von Brom auf diese Verbindung entstände unter Abspaltung von 3 Kohlenstoffatomen und 1 Sauerstoffatom ein Bromderivat von der Zusammensetzung $C_{11}H_{13}O_3Br_3$.

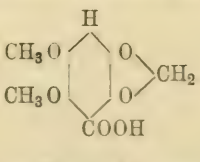
Durch die Permanganatoxydation erhielten Fromm und van Emster aus dem Maticoäther einen Aldehyd und eine Säure (Schmp. 138°). Auf Grund von Elementaranalysen und von Methoxylbestimmungen gelangen Verfasser zu folgender Auffassung über die Konstitution der erhaltenen Verbindungen:



Maticoäther



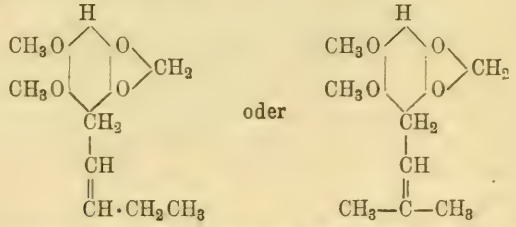
Maticoaldehyd



Maticosäure.

[1]) Ztschr. f. Krystallographie 22, 47 [1893].
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2841 [1883].
[3]) Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1898, S. 37.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 4347 [1902] und Inaugural-Dissertation Freiburg i. Breisgau von Konrad van Emster aus Aachen (Buchdruckerei E. Kuttruff, Freiburg i. Breisgau 1903).

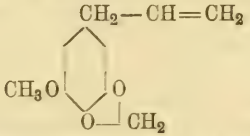
Da bei gemäßigter Oxydation Fromm und van Emster aus dem Maticoäther eine um die Gruppe CH_2 reichere Säure, die Homomaticosäure, erhielten, so glauben sie für den Maticoäther die folgenden beiden Formeln diskutieren zu können:



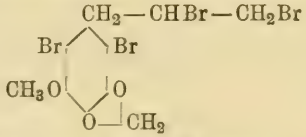
Die Stellung der Substituenten im Benzolkern bezeichnen Fromm und van Emster als willkürliche.

Veranlassung für mich, eine Untersuchung des Matico-Oeles aufzunehmen, war der folgende Umstand.

Auf der letztjährigen Naturforscherversammlung in Cassel habe ich in der Sektion Chemie über den von Semmler entdeckten Phenoläther des Macisöles, das Myristicin, vorgetragen und berichtet[1]), daß ihm die nachstehende Konstitution zukommt:



Ich habe diesen Phenoläther neben Apiol auch in französischem Petersilienöl auffinden[2]) und seine Identität durch das bei 130° schmelzende Tetrabromderivat

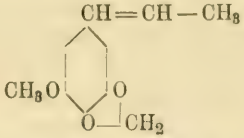


mit dem Macisöl-Myristicin erweisen können.

In der an meinen Vortrag sich anschließenden Diskussion hob Herr Prof. Fromm-Freiburg i. B. hervor, daß die Gewinnung eines gleichen Bromderivates aus französischem Petersilienöl nicht allein beweisend sei für das Vorhandensein von Myristicin darin. Er habe z. B. bei der Einwirkung von Brom auf den Phenoläther des Matico-Oeles eine Abspaltung von Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen feststellen können (s. vorstehend). Ich konnte diesem Einwande Fromm's dadurch

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 36, 3446 [1903].
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 36, 3451 [1903].

begegnen, daß ich darauf hinwies, die Anwesenheit des Myristicins im französischen Petersilienöl könne auch durch die geglückte Ueberführung jenes in das gut krystallisierende Isomyristicin



lediglich durch die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf die betreffende Fraktion des französischen Petersilienöles als erbracht gelten.

Die von Fromm angenommene Abspaltung von 3 Kohlenstoffatomen und 1 Sauerstoffatom aus einem Phenoläther der Zusammensetzung $C_{14}H_{18}O_4$ lediglich durch die Einwirkung von Brom erschien mir jedoch so interessant, daß ich mich entschloß, diese Reaktion weiter zu verfolgen und zu erforschen. Ich habe daher diese Wirkung des Broms an einem Matico-Oel festzustellen gesucht, das mir von der Firma Schimmel & Co. geliefert wurde. Die genannte Firma schrieb mir, daß von der Matico-Oel-Fraktion, die Herr Prof. Fromm seiner Zeit untersucht habe, leider nichts mehr vorhanden sei. Das jetzige Matico-Oel habe aber ein sehr hohes spezifisches Gewicht, das wahrscheinlich auf einen bedeutenden Gehalt an Phenoläthern zurückzuführen sei*).

Es ergab sich nun bei der Prüfung des mir von Schimmel & Co. übersandten Oeles, daß dieses mit dem Fromm-van Emster'schen Matico-Oele fast völlige Uebereinstimmung zeigte. Auch konnte ich die Identität der Hauptfraktion an einer mir von Herrn Professor Fromm freundlichst zur Verfügung gestellten Probe seines Matico-Oeles erweisen. Meine Untersuchungsbefunde beziehen sich daher zweifellos auf das gleiche Oel, wie es auch Fromm und van Emster vorgelegen hat. Es ist mir nun möglich gewesen festzustellen, daß die Hauptfraktion des Matico-Oeles, welche Fromm und van Emster als Maticoäther bezeichnen, kein einheitlicher Körper ist, sondern aus mindestens 3, wahrscheinlich 4 verschiedenen Verbindungen besteht. Als wesentlicher Bestandteil des Matico-

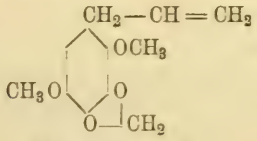
*) Anmerkung: Die Firma Schimmel & Co. hat mir auf meine Bitte eine Probe von Blättern übersandt, welche im Jahre 1902 zur Destillation von Matico-Oel benutzt wurden. Das Oel habe folgende Konstanten gehabt: $d_{15} = 1{,}1437$, $\alpha_D = -0^\circ 20'$. Es sei sehr wahrscheinlich, daß dieses Oel mit dem von Herrn Prof. Fromm untersuchten identisch sei. Mein hiesiger Kollege Herr Prof. Gilg hat die Freundlichkeit gehabt, die übersandte Probe Blätter zu untersuchen und sie für echte Maticoblätter, herstammend von Piper angustifolium Ruiz et Pav., erklärt. Th.

äthers wurde eine Fraktion erkannt, deren Analyse Werte lieferte, die sich auf die Formel des Apiols beziehen lassen. Ebenso sprach der Ausfall einer Methoxylbestimmung für die Anwesenheit von Apiol.

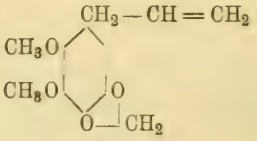
Als dann diese Hauptfraktion stark abgekühlt und mit einem Kryställchen Apiol geimpft wurde, schieden sich Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren mit dem bei 30° schmelzenden Apiol aus Petersilienöl völlige Identität zeigten. Der flüssig gebliebene Anteil der Fraktion konnte durch erneutes Abkühlen nicht mehr zum Erstarren gebracht werden. Die Analyse ergab jedoch, daß er die Zusammensetzung des Apiols besaß. Ein aus dem flüssig gebliebenen Anteil dargestelltes Bromderivat zeigte die völlige Identität mit dem von Ciamician und Silber[1]) aus dem Dillöl isolierten, bei 110° schmelzenden Tribromdillapiol.

Wurde der flüssig gebliebene Anteil mit alkoholischer Kalilauge längere Zeit gekocht, so konnte aus dem Reaktionsprodukt ein gut krystallisierender Körper gewonnen werden, welcher sich als identisch mit dem von Ciamician und Silber aus Dillapiol erhaltenen, bei 44° schmelzenden Dillisapiol erwies.

Es war somit die Hauptfraktion des Matico-Oeles in zwei isomere Körper, das Petersilienapiol und das Dillapiol zerlegt worden.



Petersilienapiol.



Dillapiol.

Wurde das Gemisch dieser Apiole, also die Hauptfraktion des Matico-Oeles, nach Fromm und van Emster mit Permanganat oxydiert, so wurde eine bei 138—140° schmelzende Säure, wie auch die genannten Verfasser berichten, erhalten. Diese von ihnen Maticosäure genannte Säure ist aber kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch aus der bei 151° schmelzenden Dillapiolsäure und der bei 175° schmelzenden Petersilienapiolsäure. In den ersten Fraktionen fand ich einen Kohlenwasserstoff auf, der beim Abkühlen auf —18° erstarrte und einen dritten Phenoläther, welcher vermutlich zum größten Teil das Material zur Bildung des bei 116° schmelzenden Bromkörpers nach Fromm und van Emster geliefert hat. Da mir bei der Prüfung des Matico-Oeles das von mir seit

[1]) Ber. d. d. chem. Ges.

längerer Zeit vergeblich gesuchte Dillapiol unerwartet in die Hände gefallen war, habe ich nicht gezögert, die noch offene Frage nach der Konstitution dieses Körpers zu lösen. Es ist mir gelungen, Beweise für die oben mitgeteilte Konstitution des Dillapiols zu erbringen. Ich werde darüber in einem zweiten Artikel berichten.

Experimenteller Teil.

Zur Untersuchung gelangten 700 g eines von Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig bezogenen Oleum Matico foliorum. Es war schwach gelbbraun gefärbt und von Maticogeruch. Spez. Gew. 1,1343 bei 16°. Zum Vergleich mit dem von Fromm und van Emster untersuchten Oele wurden 100 g nach den Angaben der Verfasser im Kohlensäurestrom fraktioniert.

Es gingen über:

1. bis 270° = 1,9 g (etwas wasserhaltig),
2. „ 282° = 17,1 „ } schwach grün
3. „ 286° = 46,0 „ } gefärbte Flüssigkeiten,
4. „ 288° = 20,1 „ }
5. Rückstand 14,9 „ (harzig).

Den Geruch des Ausgangsmaterials besaß besonders Fraktion 1. In Fraktion 3 war er nicht mehr wahrnehmbar.

Die Fraktionen 1—3 wurden durch fünfmaliges Fraktionieren im Vakuum in die folgenden Fraktionen zerlegt:

a) 130—160° siedend }
b) 160—163° „ } bei 14 mm Druck.
c) 163—166° „ }
d) über 167° „ }

Analysen:

a) 0,2040 g Substanz: 0,5346 g CO_2 und 0,1445 g H_2O.
0,2020 „ „ 0,5309 „ „ „ 0,1442 „ „
(OCH_3) nach Zeisel: 0,1848 g Substanz: 0,2422 g AgJ.
b) 0,1623 g Substanz: 0,3951 g CO_2 und 0,0961 g H_2O.
(OCH_3) nach Zeisel: 0,1425 g Substanz: 0,2741 g AgJ.

Berechnet für Fromm's Maticoäther $C_{14}H_{18}O_4$:		Berechnet für Apiol $C_{12}H_{14}O_4$:
C	67,20	64,82
H	7,20	6,36
OCH_3	24,80	27,9.

Fromm gefunden im Mittel:		Thoms gefunden: a)		b)
C	67,22	71,47	71,68	66,39
H	7,05	7,94	8,00	6,64
OCH_3	23,15—24,96	17,32	—	25,34.

Von der Fraktion b wurden 2 g nach Fromm's Vorschrift in ätherischer Lösung bromiert. Zur Entfernung der grünen Harzmasse wurde das Einwirkungsprodukt mit wenig Aceton gewaschen, der Körper schließlich fünfmal aus Alkohol umkrystallisiert. Er schmilzt bei 109—110°. (Fromm's Bromkörper schmilzt bei 116°.)

0,2607 g Substanz: 0,2921 g CO_2 und 0,0615 g H_2O.
0,1885 „ „ 0,2358 „ AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_3Br_2$ (nach Fromm):		Berechnet für Tribromdillapiol (Schmp. 110°):
C	30,48	31,24
H	3,00	2,82
Br	55,42	52,06.
Fromm gefunden:		Thoms gefunden:
C	29,85—30,39	30,56
H	2,49— 3,65	2,63
Br	54,7 —55,35	53,23.

Aus Fraktion a wurde auf gleiche Weise ein Bromkörper erhalten, dessen Schmelzpunkt bei 115° lag.

0,1100 g Substanz: 0,1420 g AgBr, d. i. Br = 54,95%.

Das mir zur Untersuchung vorliegende Matico-Oel zeigte also, wie die vorstehenden Daten beweisen, ein gleiches Verhalten, wie das von Fromm und van Emster untersuchte Oel. Die geringen Unterschiede sind, wie ich noch weiter erhärten werde, darauf zurückzuführen, daß die von Fromm und van Emster für einheitlich gehaltene Hauptfraktion aus verschiedenen Körpern bestand, und daß daher je nach dem Mehr- oder Weniger-Gehalt an diesem und jenem Körper die Analysen der Fraktionen und der daraus dargestellten Bromderivate differieren müssen.

Die Gleichheit des Fromm'schen Untersuchungsmaterials mit dem meinigen ging aber auch weiterhin daraus hervor, daß bei der Oxydation der Fraktionen b und c mit Permanganat eine Säure vom Schmp. 138—140° erhalten wurde, wie ihn Fromm für seine Maticosäure angibt.

Um die Hauptfraktion auf Allylgruppen zu prüfen, wurde das gleiche Verfahren eingeschlagen, wie es beim Myristicin und Apiol mit Erfolg benutzt werden kann. 8 g der Fraktion c wurden mit alkoholischem Kali in die Propenylverbindung umzulagern versucht; das als braunes Oel isolierte Umlagerungsprodukt war indessen nicht zum Erstarren zu bringen. Es wurde in alkoholischer Lösung mittels Natrium hydriert. Neben der Bildung eines Dihydrokörpers war hierbei eine Aufspaltung zu einem Phenol erfolgt. Der Dihydro-

körper siedete bei 139—155° unter 16 mm Druck, das Phenol bei 160—175° unter 14 mm Druck.

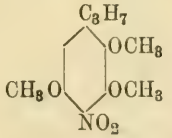
Das Phenol wurde hierauf mit Dimethylsulfat methyliert und sein Verhalten gegen Salpetersäure geprüft, worüber mir von früheren Arbeiten her Erfahrungen zu Gebote stehen.

Beim Behandeln des Phenoläthers in Eisessiglösung mit sehr verdünnter Salpetersäure in der Kälte entstand ein Nitrokörper, der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 64—65° schmolz und bei der Analyse folgende Werte gab:

0,1153 g Substanz: 0,2400 g CO_2 und 0,0734 g H_2O.
0,0925 „ „ 4,9 ccm N bei 18° und 766,7 mm Druck.

Berechnet für $C_{12}H_{17}NO_5$:		Gefunden:
C	56,42	56,76
H	6,73	7,13
N	5,50	6,10.

Das Nitroprodukt zeigte volle Identität mit dem aus dem Apiol auf analoge Weise früher von mir dargestellten[1]) (1) Propyl-(2, 3, 5)-trimethoxy-(4) nitro-benzol:



Eine Mischprobe aus diesem und dem aus dem Matico-Oele erhaltenen Nitrokörper erniedrigte den Schmp. 64—65° nicht.

Hiermit war der sehr wichtige Hinweis gegeben, daß in der untersuchten Fraktion des Matico-Oeles Apiol vermutet werden durfte.

Es wurde daher die Fraktion c auf −18° abgekühlt und mit einem kleinen Krystall Apiol geimpft; sie erstarrte zum Teil und wurde, da sie bei normaler Temperatur sich wieder verflüssigte, bei starker Kälte abgesaugt. Es hinterblieb hierbei eine kleine Menge Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 30° hatten, welcher im Gemisch mit Apiol sich nicht änderte.

Um das Apiol aus der Fraktion in hinreichender Menge zur Analyse zu erhalten, wurde es in die höher schmelzende Iso-Form übergeführt. Zu dem Zwecke wurden 12 g (Fraktion c) durch 36stündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge umgelagert, das isolierte Oel in eine Kältemischung gebracht und mit einem

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 36, 1718 [1903.]

Kryställchen Isapiol geimpft. Die sich ausscheidenden Krystalle zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 56° und erwiesen sich identisch mit Isapiol:

0,1929 g Substanz: 0,4594 g CO_2 und 0,1037 g H_2O.

Berechnet für $C_6H(C_3H_5)(OCH_3)_2(O_2CH_2)$:	Gefunden:
C 64,82	64,95
H 6,36	6,03.

Die Hauptfraktion des Matico-Oeles enthält also Apiol.

Auch die Hauptfraktion des von Fromm und van Emster untersuchten Matico-Oeles enthält Apiol, wie ich an einer mir von Herrn Professor Fromm freundlichst zur Verfügung gestellten kleinen Probe des von ihm untersuchten Oeles feststellen konnte.

Es waren 10 g einer mir übersandten gelbbraunen Flüssigkeit von Maticogeruch. Das mit Aether verdünnte Oel wurde mit 2%iger Kalilauge geschüttelt, um freies Phenol und Fettsäuren abzuscheiden, sodann im Vakuum fraktioniert und in folgende zwei Fraktionen zerlegt:

I. siedend bei 115—145° }
II. „ bis 160° } unter 11 mm Druck.

Die Fraktion II, welche die größere Menge bildete, wurde auf — 18° abgekühlt und mit Apiol geimpft. Die Fraktion erstarrte krystallinisch; das abgesaugte und umkrystallisierte Produkt zeigte den Schmelzpunkt 30° für Petersilienapiol.

Ein anderer Teil der Fraktion II wurde mit alkoholischer Kalilauge umgelagert; die beim Abkühlen und Impfen mit Isapiol sich ausscheidenden Krystalle erwiesen sich als Isapiol vom Schmelzpunkt 56°.

Durch das Auffinden des Apiols in der Hauptfraktion des Matico-Oeles erklärt sich zwanglos die Bildung der von Fromm und van Emster bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhaltenen Säure $C_6H(OCH_3)_2(O_2CH_2)COOH$. Die Fromm'sche Maticosäure vom Schmelzpunkt 138° ist aber trotzdem nicht identisch mit der Petersilienapiolsäure, welche bei 175° schmilzt. Jene ist noch verunreinigt. Neben dem Apiol der Hauptfraktion hatte nämlich noch ein anderer Bestandteil derselben bei der Oxydation mit Permanganat eine Säure geliefert, welche der Apiolsäure isomer ist. Diese Verhältnisse konnten mit Sicherheit aufgeklärt werden, als eine größere Menge des Matico-Oeles zur Verarbeitung kam.

550 g Matico-Oel wurden nach Abscheidung von freien Phenolen und Fettsäuren in folgende Fraktionen zerlegt:

I. Siedepunkt 100—157° bei 12 mm Druck = 200 g.

Durch achtmaliges Durchfraktionieren bei 12 mm Druck wurden hieraus gewonnen:

α) Siedepunkt 80 bis 130° . . . 17 g
β) „ „ 140° . . . 18 „
γ) „ „ 150° . . . 7 „
δ) „ „ 156° . . . 14 „
ε) Rückstand über 156° siedend 140 „.

II. Siedepunkt 157—163° bei 11 mm Druck = 317 g.

III. Rückstand.

Weiter zerlegt in eine Fraktion vom Sdp. 135—141° bei 4 mm Druck und abermaligen Rückstand.

Untersuchung der einzelnen Fraktionen.

Fraktion Iα.

Spez. Gew. 0,9614 bei 17°. Die Fraktion blieb beim Abkühlen auf —18° flüssig.

0,1444 g Substanz: 0,4475 g CO_2 und 0,1409 g H_2O.
(OCH_3) nach Zeisel: 0,2649 g: 0,0407 g AgJ.
Gefunden: C 84,52, H 10,93, OCH_3 2,03.

Eine Prüfung auf Alkohol-, Aldehyd- oder Ketongruppen mit Phenylisocyanat und Hydroxylamin verlief resultatlos, ebenso ein Oxydationsversuch und die Bromeinwirkung.

Fraktion Iβ.

Die Fraktion erstarrt bei —18° vollkommen, die Krystalle zerfließen jedoch schon wieder bei mehreren Graden unter Null und können daher nicht gewonnen werden.

0,2057 g Substanz: 0,6152 g CO_2 und 0,2000 g H_2O.
(OCH_3) nach Zeisel: 0,2378 g: 0,0916 g AgJ.
Gefunden: C 81,57, H 10,89, OCH_3 5,09.

Die Fraktion liefert ein bei 122—123° schmelzendes Bromderivat, dessen Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther keine Aenderung zeigt.

0,1178 g Substanz: 0,1369 g CO_2 und 0,0290 g H_2O.
0,1382 „ „ 0,1968 „ AgBr.
(OCH_3) nach Zeisel: 0,2816 g: 0,1397 g AgJ.
Gefunden: C 31,69, H 2,76, Br 60,56, OCH_3 6,56.

Die Fraktion wurde über metallischem Natrium im Vakuum destilliert. Sdp. 125—135° bei 11 mm Druck. Der Siedepunkt war also herabgesetzt.

0,1230 g Substanz: 0,3754 g CO_2 und 0,1235 g H_2O.
(OCH_3) nach Zeisel: 0,3266 g: 0,1016 g AgJ.
Gefunden: C 83,24, H 11,25, OCH_3 4,11.

Eine völlige Beseitigung des sauerstoffhaltigen Körpers war durch die Behandlung mit metallischem Natrium nicht erreicht worden. Da sich eine Scheidung des Gemisches, welches zweifellos vorlag, auf dem Wege der fraktionierten Destillation, als unmöglich erwies, wurde versucht, durch das verschiedene Verhalten der Körper gegenüber Lösungsmitteln eine Trennung jener zu erzielen. Hierbei stellte es sich heraus, daß beim Schütteln des Gemisches mit 98%iger Essigsäure der sauerstofffreie Körper, der Kohlenwasserstoff, darin schwer löslich ist, während der sauerstoffhaltige Körper von der Essigsäure leicht aufgenommen wird.

Der nicht von der Essigsäure gelöste Anteil wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und nochmals fraktioniert. Er siedet bei 121—130° unter 13 mm Druck und erstarrt beim Abkühlen auf —18°. Der Versuch einer Methoxylbestimmung zeigte, daß der Körper methoxylfrei war. Ein Bromderivat ließ sich aus dem Körper nicht darstellen.

0,1108 g Substanz: 0,3500 g CO_2 und 0,1253 g H_2O.
Gefunden: C 86,15, H 12,67, OCH_3 0.

Die noch vorhandene kleine Menge dieses Körpers ließ eine weitere Reinigung nicht mehr zu, und muß daher die Feststellung der Zusammensetzung und der Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffes — denn um einen solchen handelt es sich zweifellos — auf eine spätere Zeit verschoben werden, wenn eine reichlichere Menge Material vorliegt.

Der von der Essigsäure aufgenommene Anteil der mit Natrium behandelten Fraktion Iβ wurde nach dem Verdünnen mit Wasser und Absättigen der Essigsäure mit Natriumkarbonat mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Abdestillieren des Aethers fraktioniert. Er siedet bei 125—140° unter 13 mm Druck. Das Destillat erstarrte beim Abkühlen nicht mehr.

Brom in ätherischer Lösung lieferte einen Körper vom Schmp. 124°.

0,1204 g Substanz: 0,1320 g CO_2 und 0,0212 g H_2O.
0,0854 „ „ 0,1188 „ AgBr.
Gefunden: C 29,90, H 1,97, Br 59,20.

Fraktion Iγ.

Es wurde ein Bromkörper erhalten vom Schmp. 117—120°. Dieser wurde beim Umkrystallisieren aus Aceton nicht verändert.

Bei einer Krystallisation aus Alkohol wurden die zuerst und zuletzt ausgeschiedenen Krystalle gesondert von der Hauptmenge gesammelt. Alle drei Teile zeigten den gleichen unscharfen Schmp. 117 bis 120°.

Fraktion Iδ.

1 g dieser Fraktion wurden bromiert und das Bromprodukt achtmal aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 115—116°. Auch beim Umkrystallisieren aus Benzol zeigte sich keine Aenderung des Schmelzpunktes. Die Annahme, daß vielleicht eine unvollkommene Bromierung des Körpers stattgefunden hatte, erwies sich als hinfällig, denn in Eisessiglösung nahm der Körper Brom nicht mehr auf.

Der Rest der Fraktion Iδ wurde nochmals destilliert. Die bei 12 mm Druck bis 153° überdestillierenden Anteile lieferten folgende Analysenergebnisse:

0,1434 g Substanz: 0,3746 g CO_2 und 0,1003 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{12}O_2$:	Gefunden:
C 71,05	71,25
H 7,9	7,84.

Ein aus dieser Fraktion dargestellter Bromkörper hatte den Schmp. 117—118°.

Fraktion Iε.

Diese Fraktion erstarrte zum Teil beim Abkühlen und nach dem Impfen mit einem kleinen Krystall Apiol. Nach dem Umkrystallisieren der festen Anteile aus wasserhaltigem Alkohol resultierte Apiol vom Schmp. 30°.

Fraktion II.

Beim Abkühlen auf — 18° krystallisierte Apiol vom Schmp. 30° heraus. Es wurden aus den 317 g der Fraktion 46 g Apiol erhalten. Der Rest war nicht mehr zum Erstarren zu bringen. Er wurde nochmals fraktioniert und in folgende Anteile zerlegt:

α) Vorlauf bis 150° . . . . . } unter 9 mm Druck.
β) Fraktion 150—154° (Hauptmenge) }
γ) Rückstand.

Aus dem Rückstand schied sich nach einiger Zeit noch Apiol ab.

Die Fraktion IIβ lieferte bei der Verbrennung die folgenden Zahlen:

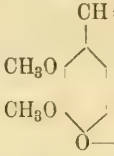
0,2457 g Substanz: 0,5923 g CO_2 und 0,1353 g H_2O.
(OCH_3) nach Zeisel: 0,1526 g: 0,3005 g AgJ.

Berechnet für Apiol $C_{12}H_{14}O_4$:	Gefunden:
C 64,82	65,74
H 6,36	6,17
OCH_3 27,9	26,02.

Das Ergebnis der Analyse spricht dafür, daß in der Fraktion IIβ der Hauptmenge nach ein Körper vorliegt, der noch die Zusammensetzung des Apiols besitzt. Da diese Fraktion nicht mehr zum Er-

starren zu bringen war, mußte man daran denken, daß vielleicht das dem Petersilienapiol isomere Apiol vorliege, welches Ciamician und Silber[1]) aus dem Dillöl isoliert haben. Dieses Dillapiol ist von den genannten Forschern durch ein Dillisapiol (Schmp. 44—45°), durch ein Bromdillapioldibromid (Schmp. 110°) und die Dillapiolsäure (Schmp. 151°) gut charakterisiert worden. Es wurden daher diese Verbindungen aus dem flüssig gebliebenen Anteil der Fraktion II β darzustellen versucht.

Darstellung des Dillisapiols:



30 g der Fraktion II β wurden mit 75 g Kaliumhydroxyd und 200 g Alkohol 30 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, das umgelagerte Produkt isoliert und fraktioniert.

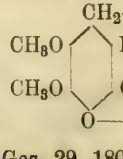
1. Siedepunkt 155 bis 160°
2. „ 160 „ 164° } unter 10 mm Druck.
3. „ „ 168°

Beim Abkühlen auf —18° und Reiben mit dem Glasstab wurde nur 3 fest, 1 und 2 erst, als sie mit der erstarrten Fraktion 3 geimpft wurden. Die Krystallisationen lieferten nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus Alkohol lange Prismen vom Schmp. 44—45°, dem des Dillisapiols. Das Petersilienisapiol krystallisiert in Tafeln und schmilzt bei 56°. Ein ad hoc bereitetes Gemisch gleicher Teile des Dillisapiols und Petersilienisapiols schmolz zwischen 25 und 35°; ein Gemisch von 3 Teilen des bei 44—45° schmelzenden Körpers mit 1 Teil des bei 56° schmelzenden Petersilienisapiols erstarrte, einmal geschmolzen, auch nach mehreren Tagen nicht.

0,1557 g Substanz: 0,3712 g CO_2 und 0,0869 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4$ (Dillisapiol):		Gefunden:
C	64,82	65,02
H	6,36	6,26.

Darstellung des Bromdillapioldibromids:



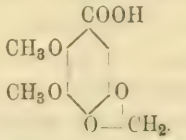
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1800 [1896].

3 g der Fraktion II β wurden bromiert und das Bromprodukt aus Alkohol umkrystallisiert. Es wurden bei 109—110° schmelzende Krystalle erhalten.

0,2761 g Substanz: 0,3133 g CO_2 und 0,0664 g H_2O.
0,1711 „ „ 0,2106 „ AgBr.

Berechnet für $C_{13}H_{18}O_4Br_8$:		Gefunden:
C	31,23	30,95
H	2,86	2,69
Br	52,05	52,38.

Darstellung der Dillapiolsäure:



5 g der Fraktion II β wurden mit Kaliumpermanganat in der von Ciamician und Silber beschriebenen Weise oxydiert. Hierbei wurde eine Säure erhalten, die anfänglich bei 139—140° schmolz. Nach zwölfmaligem Umkrystallisieren wurde der Schmelzpunkt schließlich auf 151° hinaufgerückt, welcher bei nachfolgendem dreimaligen Umkrystallisieren aus Alkohol konstant bleibt. Nach Ciamician und Silber schmilzt die Dillapiolsäure bei 151°. Das bei 139—140° schmelzende anfängliche Produkt ist zweifellos wohl noch mit etwas Petersilienapiolsäure verunreinigt, die erst allmählich beim Umkrystallisieren beseitigt wird. Auf eine Analyse der von mir dargestellten Dillapiolsäure wurde verzichtet.

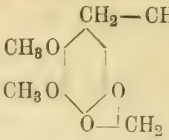
Rückstand von der Fraktion III.

Aus diesem Rückstand schieden sich nach mehrwöchentlichem Stehen Krystalle ab, die durch ihren Schmp. bei 30° als Petersilienapiol charakterisiert werden konnten.

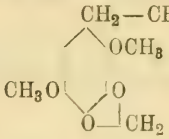
Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung.

1. In dem von mir untersuchten Matico-Oel konnten vier verschiedene Körper nachgewiesen werden:
   a) ein Kohlenwasserstoff, der bei 121—130° unter 13 mm Druck siedet und bei —18° erstarrt.
   b) in kleiner Menge ein Phenoläther von noch unbekannter Zusammensetzung, welcher ein bei 123—124° schmelzendes Bromderivat liefert. Ob dieses bereits völlig rein und einheitlich ist, müssen weitere Versuche lehren.

c) in weitaus größter Menge Dillapiol:



d) in kleinerer Menge Petersilienapiol:



2. Die in Matico-Oelen, welche vor ca. 20 Jahren in den Handel kamen, beobachteten Körper Maticokampher und Asaron konnten nicht aufgefunden werden.
3. Das von mir untersuchte Matico-Oel hat sich mit dem von Fromm und van Emster studierten Oele identisch erwiesen.
4. Der von Fromm und van Emster als wesentlicher Bestandteil des Matico-Oeles angesprochene Maticoäther $C_{14}H_{18}O_4$ ist kein einheitlicher Körper, sondern besteht zum weitaus größten Teile aus einem Gemisch von Dillapiol und Petersilienapiol.
5. Hieraus erklärt sich auch die Entstehung der von Fromm und van Emster bei der Oxydation mit Permanganat erhaltenen Säure, der sog. Maticosäure, welche nichts anderes ist als ein Gemisch der bei 151° schmelzenden Dillapiolsäure und der bei 175° schmelzenden Petersilienapiolsäure.
6. Für die von Fromm und van Emster angenommene Abspaltung von Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen durch die Einwirkung von Brom auf den Maticoäther haben sich keine Beweise erbringen lassen. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die genannten Forscher das Gemisch des Bromkörpers eines noch näher zu ermittelnden Phenoläthers und von Tribromapiol in Händen gehabt haben. Nur bei Verarbeitung größerer Mengen Matico-Oel ist Aussicht vorhanden, daß durch wiederholtes Fraktionieren dieser Phenoläther von den Apiolen getrennt werden kann. Eine Scheidung des Phenoläthers von dem begleitenden Kohlenwasserstoff läßt sich durch 98%ige Essigsäure, worin dieser schwer löslich ist, bewirken. An der Bildung des Bromderivates ist der Kohlenwasserstoff nicht beteiligt.

Meine Versuche haben ergeben, daß die aus den niedrigst siedenden Fraktionen des Matico-Oeles dargestellten Bromkörper

den relativ höchsten Schmelzpunkt,
den relativ höchsten Bromgehalt und
den relativ niedrigsten Methoxylgehalt

zeigten. Je apiolreicher die Fraktionen waren, desto niedriger war der Schmelzpunkt des daraus dargestellten Bromderivates, desto niedriger der Bromgehalt und desto höher der Methoxylgehalt.

Bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit habe ich mich der wertvollen Hilfe meines Assistenten, des Herrn Schönewald, erfreuen können.

Nachschrift.

Herr Professor Dr. E. Fromm in Freiburg, dem ich von dem Ergebnis meiner Untersuchung des Matico-Oeles Mitteilung machte, hat eine Durchsicht seines Materials im Sinne meiner Angaben vorgenommen und schreibt mir unter dem 19. April ds. Js. das folgende Ergebnis seiner Prüfung:

„Leider habe ich meine besten Präparate zur Ausstellung nach St. Louis geschickt und bin daher nicht mehr im Besitze eines brauchbaren Präparates von Maticosäure. Dagegen lag mir noch ein sehr schönes Präparat von Maticoaldehyd vom Schmp. 88° vor. Als ich dieses Präparat aus ziemlich viel 50%igem Alkohol umkrystallisierte, erhielt ich eine geringe Menge schöner großer Nadeln vom Schmelzpunkt 102°, während sich aus dem Filtrat durch Wasser kleine Nädelchen vom Schmp. 72° abscheiden ließen. Es ist mir also geglückt, den vermeintlichen Maticoaldehyd in Apiolaldehyd und Dillapiolaldehyd zu spalten, und ich kann daher Ihren Angaben nur beipflichten."

„Ich bemerke noch, daß ich den Apiolaldehyd (102°), welchen ich aus sog. Maticoaldehyd erhalten habe, mit Sicherheit dadurch zu identifizieren vermochte, daß mir Herr Professor Ciamician-Bologna in liebenswürdiger Weise Apiolaldehyd zur Verfügung stellte. Beide Präparate und auch ein eigens zusammengeriebenes Gemenge beider schmolzen scharf bei 102°."

„Es ist also sicher Maticosäure ein Gemenge beider Apiolsäuren, Maticoaldehyd ein Gemenge beider Apiolaldehyde, und jedenfalls Homomaticosäure ein Gemenge der zwei noch unbekannten Homoapiolsäuren.

Da alle diese Gemenge Gemenge isomerer Verbindungen sind, ist es auch keineswegs verwunderlich, daß die Analysen van Emster's für diese Substanzen genau stimmende Werte geliefert haben."

gez. E. Fromm.

Zum Schluß seiner Mitteilungen gibt Herr Professor Fromm der Ansicht Ausdruck, daß noch ein dritter Körper in dem Maticoäther vorhanden sein muß. (S. meine vorstehenden Angaben.)

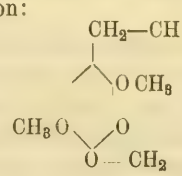
Steglitz-Dahlem, den 25. April 1904. Thoms.

Ueber die Konstitution des Petersilienapiols und Dillapiols.

Von H. Thoms.

(Eingegangen den 6. IV. 1904.)

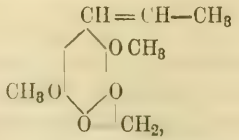
Für das aus Petersilienöl erhältliche Apiol habe ich unlängst[1]) die folgende Konstitution:



ermittelt, das Apiol also als ein (1) Allyl- (2,5) Dimethoxy- (3,4) -methylendioxybenzol bezeichnet.

Der Beweis für diese Auffassung wurde wie folgt geführt.

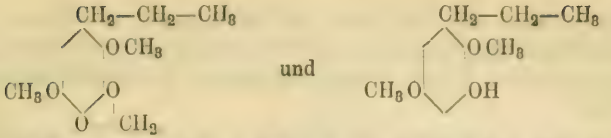
Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Allylverbindung entsteht die Propenylverbindung



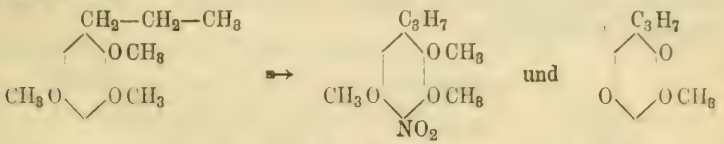
welche durch Einwirkung von metallischem Natrium in alkoholischer Lösung teils in ein Dihydroprodukt, teils unter Aufspaltung der Methylendioxygruppe in ein Phenol übergeht:

---

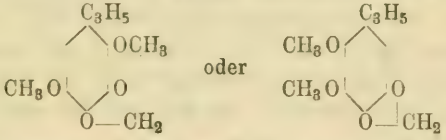
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 36, 1714 [1903].



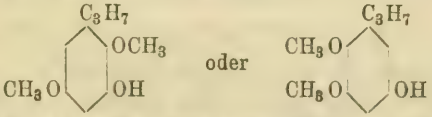
Durch Methylieren dieses Phenols wurde eine dem Dihydroasaron isomere Verbindung erhalten, die beim Nitrieren in Eisessiglösung mit verdünnter Salpetersäure sowohl ein Nitroprodukt wie auch ein Chinon bildet:



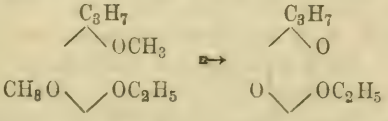
Da, wie Ciamician und Silber nachgewiesen hatten, die vier Phenolgruppen des Apiols sich in benachbarter Stellung zu einander befinden, so konnten für das Apiol nur die beiden Formen:



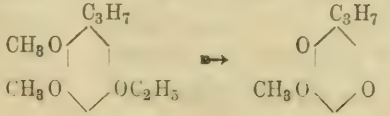
in Betracht kommen. Bei der Hydrierung und Aufspaltung der Methylendioxygruppe durch Natriummetall waren daher die folgenden beiden Formeln für die Phenole möglich:



Beim Methylieren dieser Phenole mußte man zu dem gleichen Phenoläther gelangen. Setzte man hingegen an Stelle des Hydroxylwasserstoffatoms eine dem Methyl ungleichartige Alkylgruppe, z. B. eine Aethyl- oder Propylgruppe ein, so mußte, je nachdem die eine oder andere Konstitution für das Phenol die richtige war, bei der Einwirkung von Salpetersäure entweder das Chinon:

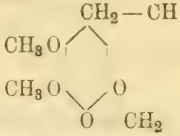


oder das Chinon:



gebildet werden. Da das erstere entstand, mußte die Konstitution des Phenols die eines (1) Propyl- (5) Methoxy- (3) phenols sein und das Apiol demnach ein (1) Allyl- (2, 5) dimethoxy- (3, 4) methylendioxybenzol darstellen.

Das von Ciamician und Silber[1]) im Dillöl aufgefundene Apiol erwies sich als isomer dem Petersilienapiol; auch bei jenem konnte festgestellt werden, daß die vier Phenolgruppen in benachbarter Stellung zu einander sich befinden. Wenn nun für das Petersilienapiol die Konstitution ermittelt war, so konnte für das isomere Dillapiol wohl nur die folgende Konstitution:



in Frage kommen. Daß diese Annahme richtig war, konnte ich neuerdings experimentell bestätigen, nachdem mir bei der Zerlegung des Matico-Oeles (s. die vorhergehende Mitteilung!) das lange vergeblich gesuchte Material, das Dillapiol, zur Prüfung in die Hände gefallen war.

Ich habe die Frage nach der Konstitution des Dillapiols auf demselben Wege zu lösen vermocht, den ich auch bei dem Petersilienapiol eingeschlagen hatte.

Dillisapiol vom Schmelzpunkt 44°, durch Umlagerung mit alkoholischer Kalilauge aus Dillapiol des Matico-Oeles erhalten, wurde hydriert und das entstandene Phenol (12,2 g) im Autoklaven äthyliert. Der äthylierte Körper siedet bei 144—150° unter 11 mm Druck.

0,1082 g Substanz: 0,2745 g CO_2 und 0,0839 g H_2O.

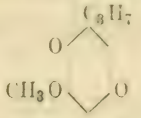
Berechnet für $C_6H_2(C_3H_7)(OCH_3)_2(OC_2H_5)$:		Gefunden:
C	69,59	69,19
H	9,00	8,69.

Zur Darstellung des Chinons aus diesem äthylierten Produkt wurde wie folgt verfahren:

12 g rauchende Salpetersäure wurden auf —18° abgekühlt und langsam mit 3 g des äthylierten Produktes in 30 ccm Eisessig versetzt. Es tritt eine tief rotgelbe Färbung auf. Nach zweistündigem Stehen in dem Kältegemisch wird auf Eis ausgegossen, wobei sich ein ölartiger Körper ausschied. Ein krystallisiertes Nitroderivat konnte nicht gefaßt werden. Das Filtrat wurde mit Natriumkarbonat übersättigt und das sich ausscheidende Chinon ausgeäthert. Nach Abdampfen des Aethers wurde der Rückstand mit Wasserdämpfen destilliert und das gelb gefärbte Destillat abermals ausgeäthert. Der Abdampfrückstand

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1800 [1896].

bestand aus gelben Krystallen, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 78—79° schmolzen, also den Schmelzpunkt des (1) Propyl-(5) methoxy- (3, 6) -chinons[1]) ergaben:

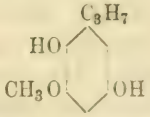


Eine Probe dieses Präparates mit einem solchen von früherer Darstellung aus dem Apiol herrührend gemischt, zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

0,1545 g Substanz: 0,3798 g CO_2 und 0,0903 g H_2O.

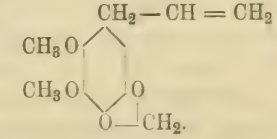
Berechnet für $C_3H_2(C_3H_7)(OCH_3)O_2$:		Gefunden:
C	66,63	67,04
H	6,72	6,56.

Auch das durch Einwirkung von schwefliger Säure auf eine Probe dieses Chinons erhaltene Hydrochinon



zeigte sich identisch mit diesem bereits bekannten Körper[2]). In der früheren Abhandlung war angegeben, daß das Hydrochinon bei 105° schmelze. Das mehrmals umkrystallisierte Produkt schmilzt indessen bei 107°.

Das Ergebnis der vorstehenden Versuche beweist, daß in dem äthylierten Phenol die Aethoxygruppe in Parastellung zu der einen Methoxygruppe sich befinden muß, sodaß bei der Chinonbildung eine Methyl- und eine Aethylgruppe abgespalten werden. In dem Dillapiol müssen daher die beiden Methoxylgruppen in benachbarter Stellung vorhanden sein. Das Dillapiol ist als ein (1) Allyl-(5. 6) dimethoxy-(3, 4) methylendioxy-benzol anzusprechen:



[1]) S. Ber. d. d. chem. Ges. 36, 1719 [1903].

[2]) Loc. cit.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

61. Ueber das Colophonia-Elemi von Colophonia Mauritiana.

Von A. Tschirch und O. Saal.

(Eingegangen den 31. III. 1904.)

Das Harz verdanken wir dem Kurator des Museums der Pharmaceutical Society in London, Herrn Holmes. Es befand sich in der Hanbury Collection und stammt von der Insel Mauritius.

Die daselbst der Gattung Colophonia (Syn. für Canarium) angehörigen Bäume sind balsamreiche Bäume mit markständigen Leitbündeln, mit abwechselnden unpaarig gefiederten Blättern und meist kurz gestielten, oft sehr ungleichen Blättchen, von denen die untersten bisweilen am Grunde des Blattstieles stehend, wie Nebenblätter erscheinen und entweder abgerundet oder zerschlitzt sind. Die Blüten sind klein oder groß, in lockeren oder zusammengezogenen oft in Schraubeln oder Wickel ausgehenden Dichasien, welche zu Rispen oder Scheintrauben vereinigt sind. Sie enthalten reichlich Balsam und liefern große Mengen von Harz, das meistens technisch verwendet wird. Auch werden die Früchte derjenigen Arten, welche ein dickeres Exokarp besitzen, gegessen, desgleichen die Samen, aus denen auch Oel gepreßt wird. Das Holz wird als Bois de Colophane geschätzt.

Das vorliegende Harz war von gelblich weißer Farbe und harter Konsistenz. Der Geruch erinnerte, wie andere Elemiarten an Fenchel, Dill und Zitronenöl. Die Masse war von mehr oder weniger großen Teilchen durchsetzt, die rein weiß waren, und sich, unter dem Mikroskop mit kaltem Alkohol behandelt, als ein Haufwerk kleiner Krystallnadeln erwiesen.

Das Harzprodukt war vollständig unlöslich in Wasser, ganz löslich in Aether, warmem Alkohol, Essigäther, Aceton, Chloroform, Toluol, nur teilweise löslich in Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Methylalkohol und Tetrachlorkohlenstoff.

Säure- und Verseifungszahlen.

Säurezahl. a) direkt:
1 g braucht 6,25 ccm $^n/_{10}$ KOH = 35,0 S.-Z. d.
b) indirekt:
1 g braucht 6,50 ccm $^n/_{10}$ KOH = 36,4 S.-Z. ind.
Verseifungszahl. a) kalt:
1 g braucht 11,00 ccm $^n/_{10}$ KOH = 61,6 V.-Z. k.
b) heiß:
1 g braucht 11,50 ccm $^n/_{10}$ KOH = 64,4 V.-Z. h.

Die bei den übrigen Elemiarten angewendete Untersuchungsmethode (und Terminologie) wandten wir auch hier an und gelangten zu folgenden Resultaten:

100 Teile des Harzes enthielten:

α-Isocolelemisäure	10 %
Colelemisäure	2 „
β-Isocolelemisäure	8 „
Colamyrin	25—30 „
Coleleresen	30—35 „
Aetherisches Oel	3 „
Bryoïdin und Bitterstoff	in geringen Mengen.
Pflanzliche Rückstände und Verunreinigungen	ca. 10 %.

Die α-Isocolelemisäure.

Die durch Ausschütteln mit Ammonkarbonatlösung gewonnene Säure war nicht krystallisiert zu erhalten. Sie schmolz bei 120—122° und war optisch inaktiv.

Die Elementaranalyse ergab:

1. 0,1030 g Substanz gaben 0,2970 g CO_2 und 0,0909 g H_2O.
2. 0,0820 „ „ „ 0,2367 „ „ „ 0,0727 „ „

	Demnach gefunden in Prozenten:			Berechnet für
	1.	2.	Im Mittel	$C_{87}H_{56}O_4$:
C =	78,64	78,72	78,68	78,70
H =	9,80	9,85	9,82	9,89.

Die Coleleminsäure.

Durch Ausschütteln mit 1 %iger Sodalösung gewannen wir eine Säure, die wir aus einem Gemisch von Methyl- und Aethylalkohol krystallisiert erhalten konnten. Die einzelnen Krystalle waren zu Aggregaten vereinigt, deren Durchmesser ca. 5 mm betrug. Nach häufigem Umkrystallisieren zeigten dieselben einen Schmelzpunkt von 215°. Optisch war die Säure inaktiv.

Die Elementaranalyse ergab:

1. 0,1320 g Substanz gaben 0,3839 g CO_2 und 0,1124 g H_2O.
2. 0,1202 „ „ „ 0,3488 „ „ „ 0,1039 „ „

Demnach gefunden in Prozenten:			Berechnet für
1.	2.	Im Mittel	$C_{39}H_{56}O_4$:
C = 79,31	79,14	79,24	79,59
H = 9,46	9,60	9,53	9,52.

Die β-Isocoelemisäure.

Nachdem sich nach monatelangem Stehen aus den Mutterlaugen der Coleleminsäure keine Krystalle mehr ausschieden, erhielten wir die in den Mutterlaugen noch enthaltene amorphe Säure durch Eingießen der alkoholischen Lösung in salzsäurehaltiges Wasser. Nach mehrmaligem Fällen erhielten wir die Säure rein weiß, optisch inaktiv, vom Schmp. 120°.

Die Elementaranalyse ergab:

1. 0,0972 g Substanz gaben 0,2798 g CO_2 und 0,0844 g H_2O.
2. 0,1050 „ „ „ 0,3034 „ „ „ 0,0917 „ „

Demnach gefunden in Prozenten:			Berechnet für
1.	2,	Im Mittel	$C_{37}H_{56}O_4$:
C = 78,50	78,80	78,66	78,70
H = 9,65	9,70	9,67	9,89.

Das Colamyrin.

Das aus dem Colophonia-Elemi isolierte Amyrin erwies sich als identisch mit dem aus andern Elemiarten gewonnenen Amyrine. Wir zerlegten es mit Hilfe der Benzoate in ein α- und β-Amyrin, die beide optisch inaktiv waren:

Die Analysenresultate sind folgende:

1. Amyrin Schmp. 170°.

0,1312 g Substanz gaben 0,4055 g Co_2 und 0,1393 g H_2O.

2. α-Amyrin Schmp. 181°.

0,1022 g Substanz gaben 0,3174 g CO_2 und 0,1094 g H_2O.

3. β-Amyrin Schmp. 192°.

0,0922 g Substanz gaben 0,2853 g CO_2 und 0,0962 g H_2O.

Demnach gefunden in Prozenten für:		
Amyrin:	α-Amyrin:	β-Amyrin:
C = 84,29	84,70	84,39
H = 11,79	11,89	11,59.

Die Formel $C_{30}H_{50}O$ verlangt: C = 84,51; H = 11,74.

Das ätherische Oel.

Das bei der Destillation mit Wasserdampf gewonnene ätherische Oel verhielt sich ganz wie das aus Carana-Elemi[1]) gewonnene Oel.

[1]) Tschirch und Saal, Archiv d. Pharm. 1903, S. 149.

Es zeigte auch den eigenartigen an Dill-, Fenchel- und Zitronenöl erinnernden Geruch. Die Hauptmenge des hellgelben Oeles destillierte bei fraktionierter Destillation zwischen 170—175° als farblose, angenehm riechende Flüssigkeit über.

Bitterstoff und Bryoïdin.

Aus dem Destillationsrückstande, der bei der Destillation des ätherischen Oeles zurückblieb, schied sich beim Eindampfen eine geringe Menge eines Bitterstoffes aus. Daneben auch ganz geringe Mengen eines weißen krystallinischen Körpers. Der Schmelzpunkt des letzteren betrug nach mehrmaligem Umkrystallisieren 136° C. Zur Elementaranalyse reichte die Substanz nicht aus, doch wird es wahrscheinlich Bryoïdin gewesen sein, dessen Schmp. 135,5° beträgt und das von Cremer[1]) aus der Manila-Elemi in größeren Mengen isoliert wurde. Auch Flückiger fand den Schmelzpunkt des Bryoïdins bei 135,5°, er gab dem Körper die Formel $C_{20}H_{38}O_3$, während Tschirch und Cremer dem Bryoïdin die Formel $C_{21}H_{42}O_3$ zuschreiben.

Das Coleleresen.

Nach völliger Entfernung des ätherischen Oeles, des Amyrins, des Bitterstoffes, des Bryoïdins und der Säuren aus dem Harze, blieb eine hellbraun gefärbte, terpentinartige Masse zurück. Da sich dieselbe beim Verseifen mit 10%iger Kalilauge unter Einleiten von Wasserdämpfen völlig indifferent verhielt, lösten wir nach Entfernung der Lauge den Körper in Alkohol und fällten diese Lösung durch Eingießen in salzsäurehaltiges Wasser. Die sich ausscheidenden anfangs schwach gelb gefärbten Flocken, waren nach wiederholtem Ausfällen rein weiß und aschefrei. Nach dem Trocknen stellten dieselben ein rein weißes Pulver dar, das bei 75—77° schmolz. Alle Versuche, dieses Resen zu krystallisieren, verliefen resultatlos. Das Resen löste sich leicht in Aether, Alkohol, Essigäther, Aceton, Chloroform, Benzol, Petroläther und Toluol.

Die Elementaranalyse ergab:

1. 0,1340 g Substanz gaben 0,4029 g CO_2 und 0,1278 g H_2O.
2. 0,1272 „ „ „ 0,3834 „ „ „ 0,1237 „ „

	Demnach berechnet in Prozenten:			Berechnet für
	1.	2.	Im Mittel	$(C_{15}H_{24}O)_n$:
C =	82,00	82,20	82,10	81,81
H =	10,59	10,80	10,69	10,90.

[1]) Tschirch und Cremer, Archiv d. Pharm. 1902, S. 293.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

62. Ueber Tacamahaca-Elemi.

Von A. Tschirch und O. Saal.

(Eingegangen den 31. III. 1904.)

Unter dem Namen Tacamahaca befinden sich im Handel, wie in den pharmakognostischen Sammlungen, eine große Anzahl von Harzen, die sich zwar alle durch eine große Aehnlichkeit im Aeußern nahestehen, die sich aber schon bei oberflächlicher Betrachtung als Harze verschiedener Zusammensetzung erkennen lassen.

Eine eingehende Untersuchung der heute im Handel befindlichen Sorten hat noch niemand vorgenommen, erst in neuester Zeit hat K. Dieterich die Säurezahlen, Esterzahlen und Verseifungszahlen einiger Sorten festgestellt, deren Werte jedoch sehr schwankende sind[1]).

Bevor wir der Untersuchung der wichtigsten Handelssorten näher traten, unterwarfen wir die uns zur Verfügung stehenden Sorten einer Untersuchung auf ihre äußere Beschaffenheit, und ihren Gehalt an krystallinischen Bestandteilen.

Wir erhielten Proben der verschiedenen Harze von Herrn Hofrat Prof. von Vogl in Wien aus dem dortigen pharmakognostischen Institut, von Herrn Prof. Schaer in Straßburg aus dem pharmazeutischen Institut der dortigen Universität, von Herrn Prof. Hartwich in Zürich, sowie von den Firmen Merck-Darmstadt, Gehe & Cie-Dresden und Worlée-Hamburg. Wir sprechen den genannten Herren an dieser Stelle unsern verbindlichsten Dank aus. Die übrigen Sorten stammen aus der Sammlung des Pharmazeutischen Institutes der Universität Bern.

Um uns darüber zu vergewissern, ob die einzelnen Sorten krystallinische Bestandteile enthalten oder nicht, behandelten wir eine kleine Menge des abgeschabten Harzes unter dem Deckglas mit kaltem Alkohol. Hierbei lösten sich die amorphen Bestandteile, während etwaige vorhandene Krystalle wegen ihrer schweren Löslichkeit zurückblieben.

Die Tacamahacasorten ließen sich so in zwei Gruppen trennen:

1. solche mit krystallinischen Bestandteilen,
2. solche mit nur amorphen Bestandteilen.

[1]) Dieterich, Analyse der Harze, S. 201.

A. Tacamahacasorten mit krystallinischen Bestandteilen.

Aus der Sammlung des Pharmazeutischen Instituts Bern:

*1. Ein als Resin. Tacamahaca bezeichnetes Harz aus Ostafrika. Schwarzgraue Stücke, hart, teils von gelblichweißen Schichten durchsetzt, in denen reichlich nadelförmige Krystalle aufzufinden waren.

*2. Bourbon-T. oder Marienbalsam, hasel- bis walnußgroße Stücke, schwarzgrau, teils weiß, stark mit Rindenteilen verunreinigt.

3. Ein als Handelsware bezeichnetes T., dem vorigen im Aussehen ähnlich.

*4. Ein von Merck-Darmstadt bezogenes Harz, im Aussehen No. 3 gleichend.

*5. Tacamahaca von Worlée-Hamburg, von den Philippinen stammend, ebenfalls schwarzgrau und die charakteristischen hellen krystallinischen Lagen enthaltend.

Aus der pharmakognostischen Sammlung in Wien:

*6. Tacamahaca von *Myrodendron amplexicaule Willd.* von Guyana, ein außen schmutzig graues, innen gelb bis weißes Harz harter Konsistenz. (Pariser Ausstellung 1878.)

7. Tacamahaque fine de Madagaskar, ein dunkelgelbes, mattes, undurchsichtiges Harz. (Pariser Ausstellung 1878.)

*8. Résine de gommart von *Bursera gummifera*, Gouadeloupe, ein schwarzgraues Harz, No. 2 gleichend.

*9. Tacamahaca von *Calophyllum Tacamahaca* Réunion, gelbweiße Harzstücke von Walnußgröße, im Innern weiß, angenehm riechend.

10. Resin. Tacamahaca unbestimmter Herkunft, kleine gelbe bis weiße, erbsengroße, oft bis zu grobem Pulver zerfallene Stücke.

*11. Resin. Tacamahaca von *Elaphrium tomentosum*, Westindien und Süd-Amerika, ein gelbbraunes Harz, in kleinen bohnengroßen Stücken.

Aus der Sammlung des Pharmazeutischen Institutes Straßburg.

*12. Ein als Almeceja bezeichnetes Harz aus Nord-Brasilien von Ingenieur Sampayo daselbst gesammelt. Schwarzgrüne bis weißgelbliche Stücke von schwach aromatischem Geruche.

13. Dem vorigen im Aussehen gleichendes Harz von Elaphrium tomentosum, Mittel-Amerika.

14. Tacamahaca aus Ost-Afrika, im Aussehen ganz No. 1 gleich.

B. Tacamahacasorten, die unter dem Mikroskop amorph erscheinen.

15. Tacamahaque jaune huileuse von Guibourt, Stammpflanze Icica heptaphylla, ein hartes, hellgelbes Harz, durchsichtig und von Haselnußgröße.
16. Ein der Myrrha ähnliches Harz, gelb bis gelbbraun.
17. Ein von Siegfried-Zofingen bezogenes Harz, Herkunft unbekannt. Schmutzig gelbbraune Stücke, stark mit Rindenteilchen verunreinigt.

Hieran reihen sich noch eine Anzahl als Tacamahaca bezeichnete Sorten, teils aus der pharmakognostischen Sammlung in Wien, teils von Herrn Prof. Hartwich in Zürich erhalten. Allen fehlt die Angabe der Stammpflanzen und Herkunft, sodaß wir von einer Aufzählung der einzelnen absehen. Im Aussehen stehen sie sich nahe, alle mehr oder weniger gelb bis gelbbraun, hart und spröde, teils dem Olibanum, teils mehr der Myrrhe gleichend.

Ueberschauen wir vorliegende Tabelle, so läßt sich Folgendes daraus entnehmen:

Alle krystallinischen Tacamahacs sind von dunkler oft schwarzer Farbe, in ihnen finden sich helle Lagen von durch und durch krystallinischer Natur. Der Geruch erinnert schwach an Elemi.

Aus den Harzen die mit einem * bezeichnet sind, konnten wir Amyrin in der charakteristischen Krystallform vom Schmp. 170—172° isolieren. Die Ursprungsländer dieser Harze sind bezeichnet als Ost-Afrika, Bourbon, Philippinen, Mittel- und Süd-Amerika. Als Stammpflanzen sind erwähnt: *Myrodendron amplexicaule Willd*, Guyana; — *Bursera gummifera*, Gouadeloupe — *Calophyllum Tacamahaca*, Réunion — *Elaphrium tomentosum*, Westindien und Süd-Amerika.

Die Tacamahacasorten amorpher Natur, sind von hellerer Farbe, im Aussehen teils dem Olibanum, teils der Myrrhe gleichend, von schwach aromatischem Geruch. Aus einigen derselben konnten wir Gummi isolieren. Beide Sorten sind von harter Konsistenz und arm an ätherischem Oel.

Von uns ist nun je ein Vertreter dieser beiden Typen genauer studiert worden. Zunächst das unter No. 5 aufgeführte von Worlée & Cie bezogene Harz, dem wir zum Vergleich das von Merck erhaltene Harz, (No. 4 unserer Tabelle) an die Seite stellten und in zweiter Linie das unter No. 17 erwähnte armorphe Harz von Siegfried Die Resultate der Analyse dieses letzten Harzes geben wir in der folgenden Mitteilung (63) über Tacamahaca wieder.

Tacamahaca-Elemi von den Philippinen.

Zur Untersuchung benutzten wir das von der Firma Worlée in Hamburg bezogene Harz. Dasselbe war von harter Konsistenz, der schwach aromatische Geruch erinnert an Dill, Fenchel und Zitronenöl. Es war stark mit Rindenteilchen, Sand und Erde verunreinigt. Wir lösten es, um es von diesen Verunreinigungen zu befreien in Aether, filtrierten und erhielten so eine gelbbraune gefärbte Lösung, aus der nach dem Abdestillieren des Aethers das Harz als feste gelbweiße reine Masse erhalten wurde. Es löste sich vollständig in Aether, Alkohol, Essigäther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol, zum Teil in kaltem Alkohol, Petroläther, Ligroïn, Methylalkohol und Tetrachlorkohlenstoff.

Der häufige Hinweis auf die Aehnlichkeit des Harzes mit Elemi, sowie das Vorhandensein von Amyrin veranlaßte uns, die bei diesem angewendete Untersuchungsmethode und Terminologie auch hier anzuwenden.

Säure- und Verseifungszahlen.

Die Säurezahl wurde sowohl auf direktem wie auch auf indirektem Wege bestimmt, die sog. Verseifungszahl auf kaltem und heißem Wege. Als Indikator wurde Phenolphthaleïn, als Lösungsmittel Aether-Alkohol, zur Titration alkoholische $^n/_{10}$ KOH und alkoholische $^n/_{10}$ H_2SO_4 benutzt.

Säurezahl. a) direkt:

1 g braucht 6,25 ccm $^n/_{10}$ KOH = 35,00 S.-Z. d.

b) indirekt:

1 g braucht 6,45 ccm $^n/_{10}$ KOH = 36,1 S.-Z. ind.

Verseifungszahl. a) kalt:

1 g braucht 11,60 ccm $^n/_{10}$ KOH = 64,9 V.-Z. k.

b) heiß:

1 g braucht 11,70 ccm $^n/_{10}$ KOH = 65,5 V.-Z. h.

Die α-Isotacelemisäure.

Zur Gewinnung der im Harze enthaltenen Säuren verfuhren wir nach der üblichen Methode, die bei den verschiedenen Elemisorten schon näher erläutert wurde. Auf diese Weise erhielten wir ungefähr gleiche Mengen einer Säure, die sich durch 1%ige Ammonkarbonatlösung ausschütteln ließ und eine zweite Säure, die wir mit 1%iger Sodalösung ausschüttelten. Beide Säuren, die wir durch Fällen ihrer Salzlösungen durch salzsäurehaltiges Wasser isolierten, trockneten wir auf Tontellern.

Die an Ammonkarbonat gebundene Säure erhielten wir nach wiederholtem Lösen in Aether und Ausschütteln mit Ammonkarbonatlösung, als eine rein weiße amorphe Substanz. Alle Krystallisationsversuche mißlangen und schied sich die Säure immer wieder als harzige

Masse aus ihren Lösungsmitteln ab. Wir suchten deshalb eine Reinigung und eventuell eine Isolierung von einer beigemengten Säure auf dem Wege der Salzbildung zu erreichen. Wir lösten deshalb die Säure in Alkohol und setzten KOH in kleinen Stückchen zu. Sämtliche Säure schied sich nun als Kaliumsalz in Form weißer Flocken aus, die wir sammelten und wieder durch Salzsäure zerlegten. Jedoch erhielten wir auch auf diesem Wege die Substanz wieder in derselben Form wie vorher zurück. Der Schmelzpunkt von 120—121° war derselbe geblieben. Auch die so gereinigte Säure ließ sich nicht krystallisieren. Optisch verhielt sie sich inaktiv.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Säure ergab:

1. 0,1020 g Substanz gaben 0,2937 g CO_2 und 0,0908 g H_2O
2. 0,0920 „ „ „ 0,2659 „ „ „ 0,0821 „ „

	Somit beträgt der Prozentgehalt: 1.	2.	Im Mittel	Berechnet für $C_{87}H_{53}O_4$:
C	78,54	78,83	78,68	78,70
H	9,90	9,92	9,91	9,89.

Cholesterin-Reaktionen:

1. Liebermann'sche Reaktion: Rot, schmutzig rot, violett, schmutzig blau, braun.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform farblos, H_2SO_4 gelbrot, später braun ohne Fluorescenz.

3. Mach'sche Reaktion: Färbung des Rückstandes schmutzigrot bis dunkelgrün.

4. Salkowski'sche Reaktion: Keine Tropfenfärbung des Chloroforms in der Porzellanschale.

5. Hirschsohn'sche Reaktion: In der Kälte farblos, beim Erwärmen rot, dann dunkelrot.

6. Tschugaeff'sche Reaktion: Die Flüssigkeit färbt sich rosarot und zeigt eosinartige Fluorescenz. Nach zweistündigem Stehen färbt sich die Flüssigkeit dunkler, die Fluorescenz bleibt.

Säurezahl. a) direkt:

1 g Säure braucht 18,1 ccm $^n/_{10}$ KOH = 101,3 S.-Z. dir.

b) indirekt:

1 g Säure braucht 18,25 ccm $^n/_{10}$ KOH = 102,1 S.-Z. ind.

Verseifungszahl. a) kalt.

1 g Säure braucht 34,20 ccm $^n/_{10}$ KOH = 191,5 V.-Z. k.

b) heiß:

1 g Säure braucht 35,95 ccm $^n/_{10}$ KOH = 201,3 V.-Z. h.

Demnach neutralisiert 1 g Säure direkt titriert 18,1 ccm $^n/_{10}$ KOH = 0,0705 K = 6,60 % K. Die Formel $C_{37}H_{56}O_4$ verlangt für das Monokaliumsalz $C_{37}H_{55}O_4K$ = 6,47 % K.

Bei der Bestimmung der sogenannten Verseifungszahl erhielten wir doppelt so hohe Werte, eine Tatsache, die auch Cremer bei der α-Manelemisäure beobachtete. Seine Zahlenwerte, die er bei der Verbrennung, sowie bei der Titration für die gut krystallisierende α-Manelemisäure erhielt, gleichen ganz oben mitgeteilten Resultaten. Cremer erkannte aus diesem Verhalten seiner Säure, daß sich bei der Verseifung ein Dikaliumsalz gebildet haben mußte, was auch in vorliegendem Falle der Titrationsbefund bestätigte:

1 g Säure heiß verseift, braucht zur Neutralisation 36 ccm $^n/_{10}$ KOH = 0,1404 K = **12,32 %** K.

Das Dikaliumsalz der Formel $C_{37}H_{54}K_2O_4$ verlangt **12,18 %** K.

Es stimmen demnach auch diese Zahlen mit denen von Cremer für die α-Manelemisäure erhaltenen Werten sehr gut überein. Auf diese ähnlichen Verhältnisse und Uebereinstimmungen der verschiedenen Säuren kommen wir in einem besonderen Kapitel zu sprechen.

Die Tacelemisäure.

Die aus der, von der α-Isotacelemisäure befreiten ätherischen Harzlösung, durch Ausschütteln mit 1%iger Sodalösung gewonnene Rohsäure, reinigten wir in derselben Weise, wie die erstere. Aus einem Gemisch von Methyl- und Aethylalkohol gelang es uns einen Teil der Rohsäure krystallinisch zu erhalten. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren erhielten wir die Krystalle in Gestalt derber Prismen, rein weiß, von 3—5 mm Länge, oft zu Drusen vereinigt. Die Säure löste sich in Aether, warmem Alkohol, Essigäther, Methylalkohol, Amylalkohol, Aceton und Toluol, weniger leicht in kaltem Alkohol, sie war unlöslich in Wasser. Nach häufigem Umkrystallisieren zeigte sie einen Schmelzpunkt von 215°. Optisch war sie inaktiv.

Die Elementaranalysen ergaben:

1. 0,1295 g Substanz gaben 0,3752 g CO_2 und 0,1106 g H_2O
2. 0,1320 „ „ „ 0,3814 „ „ „ 0,1096 „ „

	Berechnet in Prozenten:			Berechnet für
	1.	2.	Im Mittel	$C_{37}H_{56}O_4$:
C	79,01	78,80	78,90	78,70
H	9,47	9,30	9,38	9,89.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmann'schen Siedemethode mit Aceton (konstante Erhöhung 16,9°) als Lösungsmittel ausgeführt, ergab folgende Werte:

1.	2.	3.	4.	5.	Im Mittel:
575	555	571	526	530	551.

Es stimmt also dieses Resultat mit dem Molekulargewicht der Formel $C_{37}H_{56}O_4$ (= 564) gut überein.

Cholesterin-Reaktionen:

1. Liebermann'sche Reaktion: Färbung rot, schmutzig rot, violett, graublau, braun.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform farblos, H_2SO_4 rotbraun, ohne Fluorescenz.

3. Salkowski'sche Reaktion: Keine Tropfenfärbung des Chloroforms in der Porzellanschale.

4. Mach'sche Reaktion: Färbung des Rückstandes violettrot, schmutzig grün.

5. Hirschsohn'sche Reaktion: In der Kälte farblos, beim Erwärmen hellrot, bordeauxrot.

6. Tschugaeff'sche Reaktion: Die Flüssigkeit färbt sich rosarot und zeigt eosinartige Fluorescenz. Nach zweistündigem Stehen färbt sich die Flüssigkeit schmutzig gelbrot, die Fluorescenz bleibt bestehen.

Säurezahl. a) direkt:

1 g Säure braucht 17,10 ccm $^n/_{10}$ KOH = 95,76 S.-Z. d.

b) indirekt:

1 g Säure braucht 17,30 ccm $^n/_{10}$ KOH = 96,88 S.-Z. ind.

Verseifungszahl. a) auf kaltem Wege:

1 g Säure braucht 32,55 ccm $^n/_{10}$ KOH = 183,12 V.-Z. k.

b) heiß:

1 g Säure braucht 34,60 ccm $^n/_{10}$ KOH = 193,76 V.-Z. h.

Es neutralisieren also bei direkter Titration: 17,125 ccm $^n/_{10}$ KOH 1 g Säure = 0,0667 K = **6,25** % K. Berechnet für das Monokaliumsalz der Formel $C_{37}H_{55}KO_4$ = **6,47** % K.

Bei der heißen Verseifung neutralisieren 34,55 ccm $^n/_{10}$ KOH 1 g Säure = 0,1347 K = **11,87** % K. Berechnet für das Dikaliumsalz der Formel $C_{37}H_{54}K_2O_4$ = **12,13** % K.

Die β-Isotacelemisäure.

Nachdem sich aus den Mutterlaugen der krystallisierten Tacelemisäure nach monatelangem Stehen keine Krystalle mehr abschieden, versuchten wir, die in der Mutterlauge noch enthaltene amorphe Säure rein darzustellen. Zu diesem Zwecke verdünnten wir die Mutterlauge, die inzwischen Honigkonsistenz angenommen hatte, mit Alkohol und gossen sie in salzsäurehaltiges Wasser ein. Es entstand ein rein weißer Niederschlag, der nach wiederholtem Fällen, Auswaschen und

Trocknen ein rein weißes, geruchloses, amorphes Pulver darstellte. Diese Säure löste sich leicht in Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform, Aceton, Toluol, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Sie schmolz bei 120° C. und war optisch inaktiv.

Die Elementaranalysen ergaben:

1. 0,1250 g Substanz gaben 0,3597 g CO_2 und 0,1102 g H_2O
2. 0,1104 „ „ „ 0,2923 „ „ „ 0,0964 „ „

	Demnach gefunden in Prozenten: 1.	2.	Im Mittel	Berechnet für $C_{37}H_{53}O_4$:
C =	78,48	78,68	78,58	78,70
H =	9,79	9,70	9,75	9,89.

Bei direkter Titration erfordert 1 g Säure 17,80 ccm $^n/_{10}$ KOH = 0,0712 K = **6,57** % K. Das Monokaliumsalz der Formel $C_{37}H_{55}O_4K$ verlangt **6,47** % K. 1 g Säure mit $^n/_{10}$ KOH im Ueberschuß am Rückflußkühler eine Stunde lang gekocht und mit $^n/_{10}$ H_2SO_4 zurücktitriert, neutralisierte 34,6 ccm $^n/_{10}$ KOH = 0,1352 K = **11,80** % K. Das Dikaliumsalz $C_{37}H_{54}K_2O_4$ verlangt **12,18** % K.

Cholesterin-Reaktionen:

1. Liebermann'sche Reaktion: Färbung rot, violett, braun.
2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform farblos, Schwefelsäure gelbbraun.
3. Salkowski'sche Reaktion: Keine Tropfenfärbung des Chloroforms in der Porzellanschale.
4. Mach'sche Reaktion: Färbung des Rückstandes violett bis dunkelgrün.
5. Hirschsohn'sche Reaktion: In der Kälte farblos, beim Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit erst rot, dann gelbbraun.
6. Tschugaeff'sche Reaktion: Die Flüssigkeit färbt sich rosarot, zeigt eosinartige Fluorescenz, die auch noch nach 2 Stunden bestehen bleibt, während sich die Flüssigkeit schmutzig gelbrot färbt.

Das Tacamyrin.

Zur Isolierung des Amyrins verfuhren wir genau wie bei den Elemiarten und erhielten so das Amyrin in denselben seidenglänzenden, später porzellanartigen Krystallnadeln, die zu dichten Büscheln vereinigt waren. Sie schmolzen bei 170°. Im übrigen stimmten die Eigenschaften mit den aus Elemisorten dargestellten Amyrinen überein.

Für das reine Amyrin ergab die Elementaranalyse:

1. 0,0896 g Substanz 0,2779 g CO_2 und 0,0948 g H_2O
2. 0,0736 „ „ 0,2285 „ „ „ 0,0782 „ „

Demnach gefunden in Prozenten:			Berechnet für
1.	2.	Im Mittel	$C_{30}H_{50}O$:
C = 84,68	84,66	84,67	84,51
H = 11,75	11,80	11,77	11,74.

Mit Hilfe der Benzoate zerlegten wir den Körper in ein α- und ein β-Amyrin.

Das α-Amyrinbenzoat schmolz bei 191—192°, seine Elementaranalyse ergab für:

0,1345 g Substanz: 0,4162 g CO_2 und 0,1220 g H_2O.

Berechnet in Prozenten:	Die Formel $C_{30}H_{49}O(CO\,C_6H_5)$ verlangt:
C = 83,72	83,77
H = 10,08	10,19.

Das β-Amyrinbenzoat schmolz bei 228—229°, seine Elementaranalyse ergab für:

0,1208 g Substanz: 0,3696 g CO_2 und 0,1089 g H_2O.

In Prozenten:	Berechnet für $C_{30}H_{49}O(CO\,C_6H_5)$:
C = 83,54	83,77
H = 10,02	10,19.

Die Elementaranalyse der getrennten Amyrine ergab für:

α-Amyrin 0,0940 g Substanz 0,2915 g CO_2 und 0,0983 g H_2O
β-Amyrin 0,1020 „ „ 0,3150 „ „ „ 0,1048 „ „

Berechnet in Prozenten:		Berechnet für
α	β	$C_{30}H_{50}O$:
C = 84,59	84,31	84,51
H = 11,61	11,40	11,74.

Das Amyringemenge bestand ungefähr aus gleichen Teilen α- und β-Amyrin.

Gleiche Mengen α- und β-Amyrin lösten wir zusammen in Aether-Alkohol und stellten zur Krystallisation; wir erhielten so wieder ein Amyrin vom Schmp. 170°. Es scheint demnach, daß das nicht getrennte Amyrin nur eine Mischung gleicher Teile α- und β-Amyrins ist, die zusammen krystallisiert einen niedrigeren Schmelzpunkt als die beiden Komponenten zeigen. Das α-Amyrin schmilzt bei 181° C., das β-Amyrin bei 192°, während das Gemisch beider bei 170° schmilzt.

Wie die bisher isolierten Amyrine anderer Elemisorten, so verhielt sich auch dieses Amyrin indifferent gegen Kalilauge und gegen schmelzendes Kali. Wir versuchten deshalb durch metallisches Natrium eventuell eine den Alkoholaten ähnliche Verbindung zu erhalten, indem wir das Amyrin in Aether lösten und kleine Natriumstückchen zusetzten. Aber weder in der Kälte noch bei gelindem Erwärmen trat eine Reaktion ein und erhielten wir aus der ätherischen Lösung das Amyrin unverändert zurück.

Oxydation des Amyrins.

Vesterberg[1]), der das Amyrin nach verschiedenen Richtungen einer eingehenden Untersuchung unterwarf, erhielt durch Oxydation der Amyrine mit Chromsäure sowohl ein α- wie ein β-Amyron.

Er löste 5 g Amyrin in 15 ccm Eisessig und setzte 1,8 g krystallisierte Chromsäure in kleinen Portionen zu. Nach Nachlassen der heftigen Reaktion erwärmte er die Flüssigkeit noch eine halbe Stunde, und nach dem Erkalten schieden sich Krystalle aus, die er durch Umkrystallisieren reinigte.

Dem α-Amyron gab er die Formel $C_{30}H_{48}O + H_2O$, dem β-Amyron $C_{30}H_{48}O$, ersteres schmolz bei 125—130°, letzteres bei 178—180°.

Um nun zu einem anderen Oxydationsprodukte zu gelangen, versuchten wir die Oxydation zunächst mit Kaliumpermanganat.

5 g Amyrin lösten wir durch gelindes Erwärmen in Eisessig und setzten der warmen Lösung so lange Kryställchen von $KMnO_4$ zu, bis keine Entfärbung der Lösung mehr eintrat. Das Reaktionsprodukt erstarrte nach dem Erkalten zu einer braunroten Masse, die wir in Alkohol lösten. Die alkoholische Lösung fällten wir durch Eingießen in HCl-haltiges Wasser. Die anfangs leicht braun gefärbten Flocken erhielten wir nach wiederholtem Ausfällen rein weiß. Durch häufiges Umkrystallisieren dieses Oxydationsproduktes resultierte ein rein weißer Körper von ähnlicher Krystallform wie das Amyrin selbst. Derselbe war in kaltem Alkohol schwer löslich, leicht löslich in Aether, warmem Alkohol, Essigäther, Chloroform, Benzol, Toluol und Aceton. Seine alkoholische Lösung reagierte stark sauer.

Nach dem Trocknen bei 100° zeigte der Körper einen Schmelzpunkt von 126—127°. Optisch verhielt er sich inaktiv.

Die Elementaranalyse ergab für:

1. 0,1410 g Substanz 0,4240 g CO_2 und 0,1432 g H_2O
2. 0,1220 „ „ 0,3660 „ „ „ 0,1208 „ „

	Berechnet in Prozenten:			Berechnet für
	1.	2.	Im Mittel	$C_{30}H_{48}O_2$:
C	82,01	81,82	81,91	81,79
H	11,04	11,01	11,02	10,90.

Betrachtet man das Amyrin als einen Alkohol der Formel $C_{29}H_{47} \cdot CH_2OH$, also als primären Alkohol, so läßt sich ein Aldehyd wie eine Säure mit einer gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen erwarten. Die von Vesterberg durch Chromsäureoxydation dargestellten Amyrone entsprechen in der Tat in ihrer prozentischen Zusammensetzung dem

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 24, 1891.

Amyrinaldehyd der Formel $C_{29}H_{47}COH$. Der von uns durch Oxydation mit dem stärker oxydierenden $KMnO_4$ erhaltene Körper würde die diesem Aldehyd entsprechende Säure sein der Formel $C_{29}H_{47}COOH$. Wir nennen den Körper deshalb Amyrinsäure. Diese Auffassung bestätigen die Resultate folgender Titration.

Säure- und Verseifungszahlen der Amyrinsäure.

Säurezahl. a) direkt:

1 g Säure braucht 2,25 ccm $^n/_{10}$ KOH = 12,60 S.-Z. d.

b) indirekt:

1 g Säure braucht 2,25 ccm $^n/_{10}$ KOH = 12,60 S.-Z. ind.

Verseifungszahl. a) kalt:

1 g Säure braucht 2,25 ccm $^n/_{10}$ KOH = 12,60 V.-Z. k.

b) heiß:

1 g Säure braucht 2,30 ccm $^n/_{10}$ KOH = 12,88 V.-Z. h.

1 g Amyrinsäure braucht also im Durchschnitt zur Neutralisation 2,25 ccm $^n/_{10}$ KOH = 0,0877 K = **8,07** % K.

Die Formel $C_{29}H_{47}COOK$ verlangt **8,117** % K.

Die Molekulargewichtsbestimmung der Amyrinsäure, nach der Beckmann'schen Siedemethode ausgeführt, ergab:

1.	2.	3.	4.	5.	Im Mittel:
431	465	421	447	446	442.

Die gefundenen Werte stimmen also mit dem Molekulargewicht 440 der Formel $C_{29}H_{47}COOH$ gut überein.

Das ätherische Oel.

Das bei der Destillation mit Wasserdämpfen gewonnene ätherische Oel erinnerte in seinem Geruch nur wenig an die aus Elemi gewonnenen Oele. Es war von hellgelber Farbe und eigenartigem aromatischem, mehr an Borneol erinnernden Geruch.

Bei fraktionierter Destillation ging bei 70° ein farbloses Oel von angenehmem Geruche über. Bei 170—175° destillierte die Hauptmenge als ein hellgelbes Oel über, dem schon ein schwach brenzlicher Geruch anhaftete, der sich in den beiden folgenden Fraktionen bei 190—195° und 220° noch steigerte. Letztere Fraktion war schon stark gelb gefärbt. Ueber 220° ging dann ein dunkelgelbes bis braunes, unangenehm stechend riechendes Oel über. Als Rückstand blieb eine dicke, dunkelbraune, stark teerartig riechende Masse zurück.

Der Bitterstoff.

Aus den Fällungswässern der Harzsäuren erhielten wir beim Eindampfen eine braunrot gefärbte Lösung, die durch ihren bitteren

Geschmack auf die Anwesenheit eines Bitterstoffes schließen ließ. Diesen rein zu erhalten, war uns nicht möglich. Bleiessig und Tanninlösung rufen in der wässerigen Lösung eine starke Fällung hervor, Fehling'sche Lösung wurde reduziert. Bei weiterem Eindampfen der konzentrierten Lösung schied sich eine braunrote bittere Masse von Extraktkonsistenz ab, aus der sich aber keine krystallisierte Substanz isolieren ließ.

Das Tacelaresen.

Als sich aus den Mutterlaugen der Amyrine auch nach langem Stehen keine Krystalle mehr abschieden, nahmen wir die Mutterlauge, die inzwischen Terpentinkonsistenz angenommen hatte, in kaltem Alkohol auf und fällten diese alkoholische Lösung durch Eingießen in H Cl-haltiges Wasser. Das Resen schied sich in rein weißen Flocken ab, die wir durch wiederholtes Lösen und Fällen reinigten. Den amorphen Körper suchten wir zu krystallisieren, doch blieben alle Versuche erfolglos. Ebenso verhielt er sich resistent gegen alle Reagentien. Er war löslich in Aether, Alkohol, Aceton, Chloroform, Petroläther und den gewöhnlichen Harzlösungsmitteln. Schmp. 75°.

Die Elementaranalyse der über H_2SO_4 getrockneten Substanz ergab für:

1. 0,1572 g Substanz 0,4728 g CO_2 und 0,1485 g H_2O.
2. 0,1221 „ „ 0,3645 „ „ „ 0,1178 „ „

	Demnach gefunden in Prozenten:			Berechnet für
	1.	2.	Im Mittel	$(C_{15}H_{24}O)_n$:
C	82,04	81,42	81,73	81,81
H	10,55	10,72	10,62	10,90.

Einwirkung von starker Salpetersäure auf Amyrin und Resen.

Schwanert[1]) erhielt durch Einwirkung von starker Salpetersäure auf verschiedene Oele, Kampher und Harze neben Kamphersäure eine Säure, die er mit dem Namen Kamphresinsäure bezeichnete. Er stellte diese Kamphresinsäure dar aus Kampheröl, Wermutöl, Borneo-Kampher, Pfefferminzkampher, Terpentinöl, Ozokerit, Bernstein, Ammoniakum, Galbanum, Kautschuk. Ebenso erhielt er sie, wenn auch nicht rein aus Elemi, Olibanum und Mastix.

Es veranlaßten ihn diese Resultate zu dem Schluß, daß die Kamphresinsäure ein sehr häufig auftretendes Zersetzungsprodukt von Kampfer, ätherischen Oelen und Harzen ist, wenn sie mit konzentrierter Salpetersäure lange gekocht werden, und daß sie wohl ebenso häufig aus diesen Substanzen gebildet wird, wie die Oxalsäure unter gleichen Umständen aus den Kohlehydraten und den ihnen verwandten Substanzen.

[1]) Liebig's Ann. 1863, Bd. 128.

Er nimmt an, daß sie aus solchen Stoffen gebildet wird, die entweder nach der Formel $C_{10}H_{16}$ zusammengesetzt sind, oder die eine in diesem Verhältnis zusammengesetzte Verbindung gleichzeitig mit O und dann auch wohl noch mit größerem Gehalt von H enthalten. Somit wird sie aus den meisten Kampferarten, flüchtigen Oelen, vielen Harzen und Balsamen durch HNO_3 dargestellt werden können. Daß ihre Bildung aus diesen Stoffen direkt erfolgt, daß derselben nicht die Bildung der Kampfersäure vorhergehen muß, obgleich diese in Kampfersäure übergehen kann, ist dadurch bewiesen, daß auch keine Kampfersäure liefernden Oele und Harze Kamphresinsäure liefern. Aber Bedingungen zu ihrer Bildung scheinen einmal die Verwendung großer Mengen der einwirkenden Salpetersäure, zum andern eine lange andauernde Einwirkung derselben auf die erwähnten Stoffe zu sein; geringe Mengen oder schwache Salpetersäure geben, soweit darüber für die betreffenden Stoffe Untersuchungen vorliegen, andere Zersetzungsprodukte.

Diese von Schwanert als Kamphresinsäure bezeichnete Säure wurde später als ein Gemisch von Kampfersäure und Kamphoronsäure erkannt.

Tschirch und Conrady[1]) behandelten in dieser Weise das aus dem Galbanum isolierte Galbaresinotannol, sie erhielten hierbei sowohl Kampfersäure wie Kamphoronsäure.

In derselben Weise ließen wir nun zunächst Salpetersäure vom spez. Gew. 1,34 auf Amyrin einwirken, indem wir das Gemisch in einer Retorte auf dem Wasserbade erwärmten. Nach ca. 20stündigem Erhitzen war vollständige Lösung des Amyrins eingetreten. Die salpetersaure Lösung schied nach dem Erkalten gelbe harzige Flocken ab; dieselben waren selbst nach wiederholtem Fällen nicht rein weiß zu erhalten und ließen sich auch aus keiner Flüssigkeit krystallisiert erhalten. Die Substanz schied sich immer wieder als gelbbraune harzige Masse aus. Die getrockneten amorphen Flocken untersuchten wir auf N, um zu sehen, ob vielleicht eine Nitrierung des Körpers erfolgt sein konnte. Wir schmolzen eine kleine Menge mit Na-Metall, lösten die Schmelze in Wasser, filtrierten ab und versetzten mit Ferrosulfat und Ferrichlorid, hierauf fügten wir einige Tropfen Natronlauge hinzu, kochten und säuerten mit Salzsäure an. Ein Niederschlag von Berliner Blau entstand nicht, folglich enthielt die Substanz auch keinen Stickstoff.

Die salpetersaure Lösung, die nach wiederholtem Fällen mit viel Wasser endlich klar blieb, enthielt neben Salpetersäure sowohl Oxalsäure, wie Pikrinsäure, beide Körper sind also Oxydationsprodukte des Amyrins.

[1]) Arch. d. Pharm. 1894, S. 121.

In derselben Weise behandelten wir auch das Resen. Auch hier gelangten wir zu denselben Resultaten: Es entstand eine in Wasser unlösliche, amorphe, harzige, gelbe Masse, und in Lösung ging Oxalsäure und Pikrinsäure.

Kampfersäure und Kamphoronsäure waren in beiden Fällen nicht entstanden.

Quantitative Zusammensetzung.

Die Zusammensetzung des Tacamahaca-Elemi ist folgende:

I. Freie Harzsäuren.

1. Durch Ausschütteln mit Ammonkarbonatlösung erhält man eine amorphe Säure, die α-Isotacelemisäure, vom Schmp. 120 bis 122°, der Formel $C_{37}H_{56}O_4$ entsprechend.
2. Durch Ausschütteln mit Sodalösung erhält man:
   a) eine gut krystallisierte Säure, die Tacelemisäure. Schmp. 215°.
   b) eine amorphe Säure, die β-Isotacelemisäure, Schmp. 120°.

II. Amyrine.

Das Tacamyrin, mit den aus anderen Elemisorten isolierten Amyrinen identisch, Schmp. 170°.

Das Tacamyrin läßt sich in ein α- und β-Amyrin zerlegen. α-Amyrin Schmp. 181°. β-Amyrin Schmp. 192°.

Beide Körper gehören zu den Resinolen und entsprechen der Formel $C_{30}H_{50}O$, was durch die Molekulargewichtsbestimmung bestätigt wurde.

III. Aetherisches Oel.

In geringer Menge, ein gelbes angenehm riechendes Oel. Die Hauptmenge destilliert bei 170—175°.

IV. Resen.

Das Taceleresen, ein gegen Alkalien beständiger, amorpher Körper. Schmp. 75°.

In 100 Teilen der Droge sind enthalten:

Tacamyrin	30—35%
α-Isotacelemisäure . . .	5 „
Tacelemisäure	2 „
β-Isotacelemisäure . . .	3 „
Aetherisches Oel . . .	2 „
Bitterstoff	½ „
Resen	30—35 „
Verunreinigungen . . .	15 „

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

63. Allgemeine Betrachtungen über die Harze der Elemigruppe.

Von A. Tschirch und O. Saal.

(Eingegangen den 31. III. 1904.)

Unter den Harz produzierenden Pflanzenfamilien liefern wohl wenige Familien eine gleiche Anzahl gut charakterisierter Harze, wie die Familie der Burseraceen. Sie gehören ihrer Zusammensetzung nach zu den Resenharzen. Tschirch teilt sie in drei Gruppen ein:

1. die Elemigruppe, wozu die Elemiarten zu rechnen;

2. die Boswellia- oder Hedwigiagruppe, hierher gehörig Olibanum, Hedwigiaharz und Mastix, und endlich

3. die Balsamodendrongruppe, wozu der Mekkabalsam, das Bursaopopanax, das Bdellium und die Myrrhe zählt.

Herrschte früher in der großen Gruppe der Elemis eine gewisse Willkür[1]), indem man viele Burseraceenharze als elemiartig oder den Elemis nahestehend bezeichnete, so hat doch diese Willkür durch die Arbeit von Tschirch und Cremer[2]) insofern eine Einschränkung erfahren, als dieselben als echte Elemiarten nur noch jene Harze bezeichnen, die charakterisiert sind durch das Vorhandensein von Amyrin, jenes zu den Resinolen gehörigen Körpers der Formel $C_{30}H_{50}O$.

Und tatsächlich hat die Untersuchung vieler Elemiarten verschiedener Provenienz bestätigt, daß in allen das Amyrin gleiche Zusammensetzung und die gleichen Eigenschaften zeigt, während die sonstige Zusammensetzung je nach der Herkunft der Harze eine verschiedene ist.

Einer eingehenden Untersuchung unterwarfen Tschirch und Cremer[3]):

1. Ein weiches Manilaelemi von Canarium commune, einer Burseracee der Philippinen.

---

[1]) Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs, S. 237; Dieterich, Analyse der Harze, S. 132.

[2]) Studien über Elemi, Arch. d. Pharm. 1902, S. 295.

[3]) Arch. d. Pharm. 1902, S. 293.

2. Ein hartes Manilaelemi derselben Provenienz, das aus vorigem offenbar nur durch Eintrocknen des Harzes am Baum und Verdunsten des ätherischen Oeles entstanden ist. (Es wäre demnach das weiche Elemi dem Terpentin, das harte dem Galipot vergleichbar.)

3. Ein Yucatanelemi aus Zentralamerika von der Rutaceengattung Amyris.

4. Ein afrikanisches Elemi aus der Gegend von Kamerun, vielleicht von einer Gattung Canarium (?).

5. Ein brasilianisches Protiumelemi von Almessega branca (Protium heptaphyllum March. var. venenosum Engl.).

Tschirch und Reutter[1]) studierten ein Caricarielemi aus Brasilien, das von der brasilianischen Ausstellung in Berlin 1886 herrührte. Die Stammpflanze dieses Harzes ist unbekannt; da jedoch seine Zusammensetzung mit dem von Saal[2]) untersuchtem Caranaelemi gut übereinstimmt, so ist wohl anzunehmen, daß es auch von einem Baum der Gattung Protium stammt.

Hieran schließen sich dann die von uns zuletzt untersuchten Elemiharze[3]):

1. Ein Caranaelemi von *Protium Carana* (Humb.) L. March aus Nordbrasilien.

2. Ein Colophoniaelemi von *Colophonia Mauritiana* (der Name Colophonia ist ein Synonym für Canarium), gewonnen auf der Insel Mauritius.

3. Ein als Tacamahaca bezeichnetes Elemi, dessen Stammpflanze unbekannt, welches aber von den Philippinen stammt. Seine Zusammensetzung und die Aehnlichkeit mit dem von Cremer studierten Manila-Elemi (hart) lassen jedoch vermuten, daß es auch von einem Baum der Gattung Canarium gesammelt und an diesem durch Eintrocknen und Verdunsten des ätherischen Oeles entstanden ist.

In Tabelle I haben wir die Zusammensetzung dieser einzelnen Elemisorten nebeneinandergestellt. In allen besitzt das Amyrin gleiche Eigenschaften und Zusammensetzung. Es ist nach seinem Verhalten zu betrachten als ein primärer Alkohol der Formel $C_{29}H_{47}CH_2OH$, dem ein Aldehyd $C_{29}H_{47}COH$ und eine Säure $C_{29}H_{47}COOH$ entspricht. Neben diesem enthalten die Elemis eine Reihe von Harzsäuren, die teils krystallisiert erhalten werden konnten, teils amorph waren. Tabelle II gibt eine Uebersicht über diese Harzsäuren.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1904, S. 117.
[2]) Arch. d. Pharm. 1903, S. 149.
[3]) Arch. d. Pharm. 1904, S.

Tabelle I.

Bestandteile und prozentische Zusammensetzung der Harze der Elemi-Gruppe:

Name	Amyrin	Harzsäuren			Bryoïdin	Resen	Aether. Oel
Manila-Elemi (weich)	Manamyrin $C_{30}H_{50}O$ 20—25%	α-Manelemisäure $C_{37}H_{56}O_4$ 5—6%	β-Manelemisäure $C_{44}H_{80}O_4$ 8—10%	—	Bryoïdin $C_{21}H_{42}O_3$ 0,8—1%	Maneleresen $C_{15}H_{30}O$ 30—35%	20—25%
Manila-Elemi (hart)	Manamyrin $C_{30}H_{50}O$ 25—30%	α-Manelemisäure $C_{37}H_{56}O_4$ 8—9%	β-Manelemisäure (nicht verbrannt) 6—8%	—	Bryoïdin $C_{21}H_{42}O_3$ 1,0—1,5%	Yuceleresen	7—8%
Yucatan-Elemi	Yucamyrin $C_{30}H_{50}O$ 10—15%	—	—	—	—	Yuceleresen $C_{23}H_{44}O$ 60—70%	8—10%
Afrikanisches Elemi	Afamyrin $C_{30}H_{50}O$ 20—25%	—	Afelemisäure $C_{44}H_{90}O_4$ 8—10%	—	—	Afeleresen $C_{15}H_{24}O$ 40—50%	15—20%
Protium (Almessega)-Elemi	Protamyrin $C_{30}H_{50}O$ 30%	—	—	Protelemisäure 45%	—	Proteleresen 35—40%	—
Cacicari-Elemi	Cariamyrin $C_{30}H_{50}O$ 3%	Isocarieleminsäure $C_{39}H_{56}O_4$ 5%	Carieleminsäure $C_{39}H_{56}O_4$ 12%	Carielemisäure $C_{37}H_{76}O_4$ 20%	—	Carieleresen $C_{24}H_{46}O_2$ 40%	3%
Carana-Elemi	Caramyrin $C_{30}H_{50}O$ 20—25%	Isocareleminsäure $C_{39}H_{56}O_4$ 2%	Careleminsäure $C_{39}H_{56}O_4$ 8%	Carelemisäure $C_{37}H_{56}O_4$ 10%	—	Careleresen $C_{15}H_{24}O$ 30—35%	10%
Colophonia-Elemi	Colamyrin $C_{30}H_{50}O$ 25—30%	α-Isocolelemisäure $C_{37}H_{56}O_4$ 10%	Colеminsäure $C_{39}H_{56}O_4$ 3%	β-Isocolelemisäure $C_{37}H_{56}O_4$ 7%	Bryoïdin $C_{21}H_{42}O_3$ ½%	Coleleresen $C_{15}H_{24}O$ 30—35%	3%
Tacahamaca-Elemi	Tacamyrin $C_{30}H_{50}O$ 30—35%	α-Isotacelemisäure $C_{37}H_{56}O_4$ 2%	Tacelemisäure $C_{37}H_{56}O_4$ 2%	β-Isotacelemisäure $C_{37}H_{56}O_4$ 3%	—	Taceleresen $C_{15}H_{24}O$ 30—35%	2%

Tabelle II.

Uebersicht über die Säuren der Elemiharze.

(Die Zahlen für C und H sind Mittel aus mehreren Verbrennungen.)

Untersuchte Harze	Manila-Elemi (weich)	Manila-Elemi (hart)	Afrikan. Elemi	Caricari-Elemi	Carana-Elemi	Colophonia-Elemi	Tacamahaca-Elemi
Namen der Säuren				Isocarieleminsäure Schmp 75°	Isocareleminsäure Schmp 75°	α-Isocolelemisäure Schmp. 120-122°	α-Isotacelemisäure Schmp. 120-122°
Durch Ammonkarbonat gebundene Säure	—	—	—	79,32% C 9,51 „ H	79,68% C 9,41 „ H	78,68% C 9,82 „ H	78,68% C 9,90 „ H
Namen der Säuren				Carieleminsäure Schmp. 215°	Careleminsäure Schmp. 215°	Coleleminsäure Schmp 215°	Tacelemisäure Schmp. 215°
Durch Sodalösung gebundene Säure a) krystallisiert	—	—	—	79,13% C 9,74 „ H	80,03% C 9,31 „ H	79,24% C 9,53 „ H	78,90% C 9,38 „ H
Namen der Säuren				Carielemisäure Schmp. 120°	Carelemisäure Schmp. 120°	β-Isocolelemisäure Schmp. 120°	β-Isotacelemisäure Schmp. 120°
b) amorph	—	—	—	78,38% C 9,83 „ H	78,70% C 9,65 „ H	78,66% C 9,67 „ H	78,58% C 9,75 „ H
Namen der Säuren	α-Manelemisäure Schmp. 215°	α-Manelemisäure Schmp. 215°					
Durch KOH-Lösung gebundene Säure a) krystallisiert	78,94% C 10,34 „ H	79,27% C 10,37 „ H	—	—	—	—	—
Namen der Säuren	β-Manelemisäure Schmp. 75-76°		Afelemisäure Schmp. 97-98°				
b) amorph	78,09% C 11,52 „ H	nicht verbrannt —	77,44% C 12,88 „ H	—	—	—	—

Aus ihr läßt sich nun folgendes entnehmen:

In den Elemiharzen finden sich zwei Typen von Harzsäuren, einmal die Gruppe der Eleminsäuren, dann die Gruppe der Elemisäuren. Beide Gruppen gliedern sich wieder in zwei Unterabteilungen, die erstere in die Isoeleminsäuren und die Eleminsäuren, die letztere in die Isoelemisäuren und die Elemisäuren.

Der Eleminsäuregruppe kommt die Formel $C_{59}H_{56}O_4$ zu. Die Isoeleminsäuren können durch 1%ige Ammonkarbonatlösung ausgeschüttelt werden, sind amorph und schmelzen bei 75° C. Die Eleminsäuren werden durch 1%ige Sodalösung gebunden; sie sind schön krystallisiert und schmelzen bei 215° C.

Den Elemisäuren kommt die Formel $C_{37}H_{56}O_4$ zu. Die Isoelemisäuren werden durch Ammonkarbonat oder durch Sodalösung gebunden. Sie sind amorph und schmelzen bei 120° C.

Die Elemisäuren werden durch Soda- oder 1%ige Kalihydroxydlösung gebunden, sie krystallisieren gut und schmelzen bei 215° C. oder sind amorph und schmelzen bei 120°.

Tabelle III.

Sorten	Elemisäuren $C_{37}H_{56}O_4$ krystallisiert	Elemisäuren $C_{37}H_{56}O_4$ amorph	Eleminsäuren $C_{59}H_{56}O_4$ krystallisiert	Eleminsäuren $C_{59}H_{56}O_4$ amorph
Manila-Elemi	α-Manelemisäure Schmp. 215°	(β-Manelemisäure Schmp. 75—76° $C_{44}H_{80}O_4$ [?])	—	—
Afrikan. Elemi	—	(Afelemisäure Schmp. 97—98° $C_{44}H_{90}O_4$ [?])	—	—
Protium-(Almessega-) Elemi	—	Protelemisäure	—	—
Carana-Elemi	—	Carelemisäure Schmp. 120°	Carelemin-säure Schmp. 215°	Isocarelemin-säure Schmp. 75°
Caricari-Elemi	—	Carielemisäure Schmp. 120°	Carielemin-säure Schmp. 215°	Isocarielemin-säure Schmp. 75°
Colophonia-Elemi	—	α-Isocolelemi-säure Schmp. 120—122° β-Isocolelemi-säure Schmp. 120°	Colelemin-säure Schmp. 215°	—
Tacamahaca-Elemi	Tacelemisäure Schmp. 215°	α-Isotacelemisäure Schmp. 120—122° β-Isotacelemisäure Schmp. 120°	—	—

Die in der Tabelle verzeichneten Säuren reihen sich in dieses System wie folgt ein:

1. Isoeleminsäuren: Isocarieleminsäure und Isocareleminsäure.

2. Eleminsäuren: Carieleminsäure, Careleminsäure und Coleleminsäure.

3. Isoelemisäuren: α- und β-Isocolelemisäure und α- und β-Isotacelemisäure.

4. Elemisäuren: α-Manelemisäure, Tacelemisäure, Carielemisäure, Carelemisäure.

In dieses System lassen sich nicht eingliedern die β-Manelemisäure und die Afelemisäure. Doch ist es schwer zu sagen, ob diese Säuren, da amorph, auch vollständig rein waren, was den Schmelzpunkt herabdrücken und auch die Elementaranalyse beeinflussen würde. Ihrem sonstigen Verhalten nach würden sie zur Gruppe der Isoelemisäuren zählen. Die für die Eleminsäuren aufgestellte Formel: $C_{39}H_{56}O_4$ trifft auch zu für die aus dem Caranaelemi isolierten Isocareleminsäure und Careleminsäure für die wir anfangs die Formel $C_{40}H_{56}O_4$ aufgestellt hatten. Hiermit stimmen auch die Resultate der Molekulargewichtsbestimmung dieser Säuren gut überein.

Ordnen wir die Säure nach ihren Schmelzpunkten und den Verbrennungszahlen, ohne Rücksicht darauf, in was für eine Ausschüttelungsflüssigkeit sie übertreten, so erhalten wir:

I. Säuren mit Schmp. 215°.

a) Formel: $C_{37}H_{52}O_4$ . . .	C = 78,70	H = 9,89	
α-Manelemisäure . .	C = 78,94	H = 10,34	aus weich. Man.-E.
α-Manelemisäure . .	C = 79,27	H = 10,37	aus hart. Man.-E.
Tacelemisäure . . .	C = 78,90	H = 9,38	
b) Formel: $C_{39}H_{56}O_4$ . . .	C = 79,59	H = 9,52	
Carieleminsäure . .	C = 79,13	H = 9,74	
Coleleminsäure . . .	C = 79,24	H = 9,53	
Careleminsäure . . .	C = 80,03	H = 9,31	(unkorr.).

II. Säuren mit Schmp. 120—122°.

Formel: $C_{37}H_{56}O_4$	C = 78,70	H = 9,89
α-Isocolelemisäure .	C = 78,68	H = 9,82
β-Isocolelemisäure .	C = 78,66	H = 9,67
α-Isotacelemisäure .	C = 78,68	H = 9,90
β-Isotacelemisäure .	C = 78,58	H = 9,75
Carielemisäure . . .	C = 78,38	H = 9,83
Carelemisäure . . .	C = 78,70	H = 9,65.

III. Säuren mit Schmp. 97—98°.

Formel: $C_{44}H_{90}O_4$.		
Afelemisäure	C = 77,44	H = 12,88.

IV. Säuren mit Schmp. ca. 75°.

a) Formel: $C_{44}H_{80}O_4$ . . . C = 78,57 H = 11,9
β-Manelemisäure . . C = 78,09 H = 11,52

b) Formel: $C_{39}H_{76}O_4$ . . . C = 79,59 H = 9,52
Isocarieleminsäure . C = 79,32 H = 9,51
Isocareleminsäure . C = 79,68 H = 9,41.

Das Studium dieser und der übrigen Tabellen legt den Gedanken nahe, daß einige der seither isolierten Säuren nicht nur isomer, sondern wohl auch identisch sind. Das dürfte z. B. gelten für:

α-Isocolelemisäure und α-Isotacelemisäure, ferner für β-Isocolemisäure und β-Isotacelemisäure, und für Carieleminsäure, Careleminsäure und Coleleminsäure und Carielemisäure und Carelemisäure und endlich auch für Isocarieleminsäure und Isocareleminsäure.

Die Hauptmenge der Elemiharze machen die Resene aus, jene indifferenten Körper, welche eben wegen ihrer Indifferenz gegen Alkalien, Kalihydrat und andere Agentien diese Harze so wertvoll für die Lackindustrie machen.

Tabelle IV gibt eine Uebersicht über die Resene der untersuchten Harze. Der Schmelzpunkt derselben bewegt sich, abgesehen vom weichen Manila-Elemi, zwischen 70 und 77° C., während die Elementaranalysen eine größere Abweichung von einander zeigen.

Tabelle IV.

Uebersicht der Resene.

Isoliert aus:

Manila-Elemi (weich) Schmp. 63—65°	Manila-Elemi (hart) Schmp. 75—77°	Yucatan-Elemi Schmp. 75—77°	Caricari-Elemi Schmp. 75°
C 79,74 79,50 %	80,02 %	82,55 82,19 %	78,18 78,39 %
H 13,27 13,51 „	12,93 „	12,99 12,96 „	12,96 12,38 „

Afrikanisches Elemi Schmp. 70—73°	Carana-Elemi Schmp. 75—77°	Colophonia-Elemi Schmp. 74—76°	Tacamahaca-Elemi Schmp. 75°
C 81,45 81,40 %	81,81 81,21 %	81,96 82,20 %	82,04 81,42 %
H 10,65 10,84 „	10,09 10,13 „	10,66 10,73 „	10,55 10,72 „

Wir haben nun bei der Darstellung der Resene auf die Reinigung derselben besondere Sorgfalt verwandt, da es offenbar nicht leicht ist, diese indifferenten und amorphen Körper ganz rein, d. i. frei von etwa noch eingeschlossenem Amyrin, ätherischem Oel und eventuell auch

noch Spuren von Harzsäuren zu erhalten. Eine kleinere Menge der rohen Resene lösten wir in kaltem Alkohol und fällten wiederholt mit HCl-haltigem Wasser. Den gut ausgewaschenen Niederschlag trockneten wir ohne Anwendung von Wärme und verwandten die Substanzen erst dann zur Elementaranalyse, nachdem ihr Schmelzpunkt auch nicht die geringste Aenderung mehr zeigte. Die über Schwefelsäure getrockneten Substanzen ergaben dann die aus der Tabelle ersichtlichen Resultate. Wir erhielten so ziemlich übereinstimmende Daten bei dem Carana-, Colophonia- und Tacamahacaelemi, aber auch das von Cremer isolierte Resen aus dem afrikanischen Elemi stimmt mit der von uns aufgestellten Formel gut überein. Denn die Formel $C_{15}H_{24}O$ verlangt 81,81% C und 10,90% H. Diese Formel entspricht aber der Zusammensetzung eines Oxy-Sesquiterpens $= (C_5H_8)_3O$ und bestätigen deshalb diese Resultate die Annahme Tschirchs, welcher die Resene als Oxy-Sesquiterpene oder Oxy-Polyterpene auffaßt.

Aus allem geht hervor, daß die Elemigruppe nicht minder interessant ist wie die Gruppe der Koniferenharze, mit der sie z. B. das Vorkommen zahlreicher isomerer Harzsäuren gemein hat.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

169. Ueber das Isokreatinin.

Von Dr. G. Korndörfer.

(Eingegangen den 10. V. 1904.)

In dem letzten Hefte des Archivs für experimentelle Pharmakologie und Pathologie (LI, 227) findet sich eine Arbeit von Herrn Prof. E. Poulsson in Christiania über das Isokreatinin, in welcher der exakte Nachweis geführt wird, daß diese von Thesen[1]) aus dem Fischfleische isolierte, gelb gefärbte Base identisch ist mit dem gewöhnlichen, farblosen Kreatinin. Im Anschluß an meine Untersuchungen über Glykocymidin und Kreatinin[2]), sowie an die früher hier ausgeführten Arbeiten von Pommerehne und Toppelius[3]) über

[1]) Ztschr. f. physiol. Chem. 24, 1.
[2]) Inaug.-Dissert. Marburg 1903.
[3]) Diese Ztschr. 1896, 380.

Kreatinine verschiedenen Ursprungs, hatte auch ich mich mit dem gleichen Gegenstande beschäftigt und war dabei zu dem nämlichen Resultate gelangt, wie Herr Poulsson. Da sich meine Versuche zum Teil in anderer Richtung bewegten, als die von Herrn Poulsson, so möchte ich, zur Ergänzung und Bestätigung der Angaben dieses Forschers, über die von mir gemachten Beobachtungen im nachstehenden kurz berichten.

Herr Poulsson hat die Identität dieser beiden Kreatinine zunächst dadurch bewiesen, daß es ihm gelang das Isokreatinin, welches auch nach beliebig vielen Umkrystallisierungen die intensiv gelbe Farbe unverändert beibehielt, durch Behandeln mit Tierkohle und durch Ueberführung in das Sulfat vollständig weiß zu erhalten. Weiter wurde die Löslichkeit beider Kreatinine, das Verhalten derselben gegen Permanganat, gegen Aetzbaryt und gegen Pikrinsäure verglichen, und hierbei vollständige Uebereinstimmung konstatiert. Mir ist die Entfärbung des Isokreatinins durch Ueberführung desselben in das Platindoppelsalz, bez. in das Hydrochlorid gelungen. Beide Verbindungen stimmten mit denen des gewöhnlichen Kreatinins in Form und Zusammensetzung vollkommen überein. Das Gleiche war der Fall bei dem Kreatinin und dem aus Isokreatininhydrochlorid regenerierten, farblosen „Isokreatinin". Auch in den Goldsalzen und den Pikraten beider Kreatinine, in den Löslichkeitsverhältnissen, in der Refraktion, in dem Reduktionsvermögen, in dem Verhalten gegen Kaliumpermanganat, sowie in den gesamten Reaktionen, ließ sich keine Verschiedenheit konstatieren.

Als Hauptunterschiede, welche zwischen Isokreatinin und Harnkreatinin obwalten, gibt Thesen folgende an:

1. Die Farbe: Isokreatinin stets gelb, Harnkreatinin und alle anderen bekannten Kreatinine farblos.

2. Die Löslichkeitsverhältnisse in Alkohol und Wasser: Isokreatinin löst sich in Wasser im Verhältnis 1:4,2—4,4, in Alkohol (kalt) 1:316. Harnkreatinin erfordert zur Lösung nach Pommerehne und Toppelius[1]) 10,6—11,5 T. Wasser und 625 T. Alkohol.

3. Das Pikrat: Isokreatininpikrat ist leicht löslich, daher wird Isokreatinin durch Pikrinsäure nicht gefällt. Kreatininpikrat ist fast unlöslich.

4. Die Verbindungen des Isokreatinins mit Schwermetallsalzen; namentlich soll die Chlorzinkverbindung verhältnismäßig leicht löslich sein.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1896, 390.

5. Das Verhalten des Isokreatinins bei der Oxydation mit Permanganat: Es soll bei der Oxydation des Isokreatinins reichlich Ammoniak abgespalten und kein Methylguanidin als Spaltungsprodukt erhalten werden.

Mit dem Harnkreatinin gemeinsam hat das Isokreatinin die Farbenreaktionen. Ebenso soll dasselbe durch Einwirkung von Kalkmilch in ein Kreatin übergehen, welches farblos und wahrscheinlich mit Kreatin aus Harnkreatinin identisch ist.

Nachdem Pommerehne und Toppelius nachgewiesen haben (l. c.), daß die Kreatinine verschiedenen Ursprungs, synthetisches Kreatinin, Harnkreatinin und Kreatinin aus Kreatin des Muskelfleisches, identisch sind, so lag es nahe, das Isokreatinin Thesen's nochmals mit dem Harnkreatinin einer vergleichenden Untersuchung zu unterziehen, umsomehr als das Isokreatinin wesentliche Eigenschaften mit dem Kreatinin teilt. Den Unterschied in Farbe in Löslichkeitsverhältnissen konnten bedingt sein durch verhältnismäßig geringe Verunreinigungen, welche als solche die Analysen Thesen's nicht beeinflußten. Vor allem war es auffallend, daß ein dem Harnkreatinin isomeres Kreatinin durch Hydrolyse dasselbe Kreatin liefern sollte, wie jenes.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Isokreatinins dienten mir 25 kg frisches Dorschfleisch (der Fisch ohne Kopf und Eingeweide). Ich hielt mich hierbei im wesentlichen an die Vorschrift Thesen's. Der Einfachheit halber habe ich jedoch das Muskelfleisch nicht abpräpariert, vielmehr kochte ich die Fische direkt mit Wasser aus. Dieses Verfahren hatte allerdings den Nachteil, daß sehr viel leimartige Substanzen mit extrahiert wurden, welche die Isolierung des fraglichen Kreatinins etwas erschwerten.

Der wässerige Auszug der Fische wurde zunächst auf freiem Feuer, später im Wasserbade auf ungefähr 8 Liter eingedampft und der Verdampfungsrückstand alsdann mit dem gleichen Volum starken Alkohols vermischt. Es entstand hierdurch eine sehr starke, voluminöse Fällung, welche durch Kolieren entfernt wurde. Die durch Abdestillieren von dem Alkohol befreite Kolatur wurde auf dem Dampfbade zu einem dicken Extrakt eingedampft, und dieses hierauf dreimal mit Alkohol ausgekocht. Die alkoholischen Auszüge trübten sich beim Erkalten und schieden eine schmierige, braune Masse ab, welche nicht weiter berücksichtigt wurde. Außerdem krystallisierte aus der alkoholischen Flüssigkeit Chlornatrium aus. Nach Abdestillation des größten Teiles des Alkohols wurde der Destillationsrückstand abermals bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. Beim Erkalten erstarrte die Masse zu einem Krystallbrei. Da jedoch ein Absaugen der Mutter-

lauge nicht möglich war, wurde derselbe abermals mit Alkohol ausgekocht. Der erhaltene Auszug lieferte beim freiwilligen Verdunsten zunächst keine Krystalle, erst nach dem Einengen zur dünnen Sirupkonsistenz erstarrte er nach dem Erkalten von neuem zu einem gelben Krystallbrei. Die von den Kryställchen abgesaugte Mutterlauge (M) wurde, wie weiter unten angegeben, verarbeitet, die Kryställchen selbst aber aus heißem Alkohol umkrystallisiert, wobei Chlornatrium ungelöst zurückblieb. Die durch das Umkrystallisieren erhaltene erste Krystallausscheidung bestand aus feinen, gelben, schwach alkalisch reagierenden Nädelchen. Aus der Mutterlauge von diesen Krystallen schieden sich zunächst farblose Blättchen aus, welche abgesaugt wurden[1]). Nach dem Einimpfen einer kleinen Menge der gelben Nädelchen lieferte die Mutterlauge jedoch noch eine weitere Ausscheidung derselben Verbindung, so daß im ganzen etwa 3—4 g davon erhalten wurden.

Obige Mutterlauge (M) zeigte zunächst, selbst nach längerem Stehen, keine Neigung zur Krystallisation. Dieselbe wurde daher mit Salzsäure angesäuert und dann von neuem der freiwilligen Verdunstung überlassen, wodurch sie allmählich zu einem Krystallbrei erstarrte. Letzterer wurde hierauf mit Alkohol vermischt, das Ungelöste (im wesentlichen Chlornatrium) abgesogen und die Lösung sodann von neuem der Verdunstung überlassen, ohne daß jedoch hierdurch eine Krystallisation erzielt wurde. Letztere schien durch eine schmierige, fettartige Substanz, die sich an der Oberfläche der Lösung abschied, verhindert zu werden. Um diese Substanz zu entfernen, wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, hierauf mit Aether ausgeschüttelt und dann von neuem zur Krystallisation eingedampft. Zur weiteren Reinigung wurde der krystallinische Rückstand nochmals in heißem Alkohol gelöst und so eine Flüssigkeit erhalten, welche direkt mehrere Krystallisationen von fast farblosen Nadeln lieferte. Letztere konnten durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol, unter Anwendung von etwas Tierkohle, vollständig entfärbt werden. Diese Krystalle erwiesen sich als Kreatininhydrochlorid. Die Mutterlaugen lieferten weitere Ausscheidungen, welche dem Kreatininhydrochlorid sehr ähnlich waren, jedoch noch eine blaßgelbe Färbung zeigten.

Der Chlorgehalt dieser gelblichen Krystalle war etwas niedriger als der des Kreatininhydrochlorids, trotzdem bestand auch dieses Produkt im wesentlichen nur aus normalem Kreatininhydrochlorid,

[1]) Die farblosen Blättchen erwiesen sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol durch ihren Schmp. (147°) und ihr Verhalten gegen Chloroform und Schwefelsäure einerseits und gegen Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure andererseits, als normales Cholesterin.

wie die Ueberführung desselben in das Golddoppelsalz und in freies Kreatinin lehrte.

Golddoppelsalz. Etwa 0,5 g dieser gelblichen Krystalle wurden in Wasser gelöst und diese Lösung mit Goldchlorid versetzt, wodurch sich sofort das charakteristische Goldsalz des Kreatinins in Blättchen ausschied.

0,2496 desselben verloren bei 100° nichts an Gewicht und gaben 0,1080 g Au = 43,27%. Berechnet 43,52% Au.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurde das erhaltene Chloroaurat und frisch bereitetes Kreatiningoldchlorid (hergestellt aus salzsaurem Harnkreatinin) in zwei gleich weiten Kapillarröhrchen erhitzt. Beide Proben schmolzen unter Zersetzung bei 182—185°.

Der Rest der gelblichen Krystalle wurde durch Kochen mit feuchtem Bleihydroxyd von dem Chlor befreit, der Bleiniederschlag abgesaugt und die Lösung durch Schwefelwasserstoff vollständig von Blei befreit. Aus derselben krystallisierte nach dem Eindampfen das Kreatinin in farblosen, quadratischen Tafeln aus, welche frei von Krystallwasser waren; dieselben zeigten die typische Krystallform des gewöhnlichen Kreatinins.

Um das so aus Dorschfleisch erhaltene Kreatinin noch weiter mit dem Harnkreatinin zu identifizieren, habe ich noch folgende Untersuchungen vorgenommen.

1. Bestimmung des Brechungswinkels in 2%iger Lösung.

Derselbe wurde im Pulfrich'schen Refraktometer bei 13,6° zu 69° 45′ gefunden.

Eine 2%ige Lösung von Harnkreatinin ergab bei derselben Temperatur einen Brechungswinkel von 69° 8′.

2. Bestimmung des Reduktionsvermögens von je 0,05 g Kreatinin gegen 60 ccm Fehling'sche Lösung.

(Kochdauer 5 Minuten.)

Dorschkreatinin:	Harnkreatinin:
a) 0,05 g = 0,0620 g Ca	a) 0,05 g = 0,0628 g
b) 0,05 g = 0,0656 g Ca	b) 0,05 g = 0,0644 g.

3. Bestimmung der Löslichkeit in absolutem Alkohol.

0,2 g Dorschkreatinin wurden mit 50 ccm abs. Alkohol 2 Stunden lang gekocht, die Lösung darauf 24 Stunden lang unter häufigem Umrühren stehen gelassen und schließlich von dem Ungelösten abfiltriert.

28,7550 g der Lösung hinterließen 0.046 g Kreatinin. Löslichkeit 1 : 624.

Harnkreatinin löst sich in abs. Alkohol 1 : 625.

4. Verhalten gegen Pikrinsäure.

Versetzt man eine konzentrierte Lösung von Dorschkreatinin mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von Pikrinsäure, so scheidet sich sofort ein Pikrat in schönen gelben Nädelchen aus. Das erhaltene Pikrat schmolz unter Zersetzung bei 215—217°. Das Pikrat aus Harnkreatinin verhält sich genau ebenso.

5. Verhalten gegen eine alkoholische Chlorzinklösung.

Versetzt man die wässerige Lösung des Dorschkreatinins mit einer konzentrierten alkoholischen Chlorzinklösung, so entsteht fast sofort ein Niederschlag von Chlorzinkdoppelsalz. Unter dem Mikroskop zeigt dasselbe die sehr charakteristische Form des Chlorzinkdoppelsalzes des Harnkreatinins.

6. Die Farbenreaktionen des Dorschkreatinins.

Das Kreatinin aus Dorschfleisch zeigte die Weyl-Salkowski'sche und die Jaffé'sche Farbenreaktion mit gleicher Empfindlichkeit wie das Harnkreatinin. Auch in dem sonstigen Verhalten gegen andere Agentien konnte bei beiden Kreatininen keine Verschiedenheit beobachtet werden.

7. Verhalten des Dorschkreatinins bei Oxydation mittelst Kaliumpermanganat.

0,8 g Dorschkreatinin wurden in 40 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, auf 50—60° erwärmt und nach Angabe von Neubauer[1]) solange tropfenweise mit einer 5%igen Kaliumpermanganatlösung versetzt, als dieses noch reduziert wurde. Es schied sich hierbei sofort Mangansuperoxyhydrat aus; eine erhebliche Entwickelung von Ammoniak fand jedoch nicht statt. Die entweichenden Dämpfe färbten zwar rotes Lackmuspapier blau, aber ein Geruch nach Ammoniak trat direkt nicht auf. 0,8 g Harnkreatinin, in gleicher Weise behandelt, verhielten sich ganz ebenso.

Das Filtrat von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat wurde von Herrn A. Kircher einer weiteren Prüfung nach den Angaben von Neubauer unterzogen. Dorschkreatinin und Harnkreatinin

[1]) Ann. d. Chem. 119, 46.

lieferten hierbei übereinstimmend lange, prismatische Krystalle von oxalsaurem Methylguanidin.

Zum Nachweise, daß die gelbe Farbe des sogen. Isokreatinins nur durch Verunreinigungen bedingt war, wurden ca. 3 g der gelben Nädelchen in das Platindoppelsalz durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Zufügen von Platinchloridchlorwasserstoffsäure übergeführt. Letzteres krystallisierte beim freiwilligen Verdunsten in roten, warzenförmigen Krystallaggregaten aus.

0,5 g des erhaltenen Platinsalzes wurden zur Analyse aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert. Ich erhielt hierbei das Salz wieder in kleinen Warzen.

0,2439 g verloren bei 100° 0,0130 g an Gewicht und lieferten 0,0711 g Pt.

Gefunden:		Berechnet für 2 Mol. H_2O:	Berechnet für $(C_4H_7N_3O)^2 \cdot H_2PtCl_6$:
H_2O	5,33%	5,36%	—
Pt	30,79 „	—	30,64%.

Zur Abscheidung des freien Kreatinins aus dem Platindoppelsalz wurden 5 g desselben mit 2 g Chlorkalium und ca. 50 ccm Wasser auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Trockenrückstand mit absolutem Alkohol wiederholt ausgekocht. Die alkoholischen Auszüge lieferten nach dem Eindampfen ein vollkommen weißes, salzsaures Salz. Dasselbe wurde mit Bleihydroxyd, wie vorher angegeben ist, zerlegt; die freie Base, welche so erhalten wurde, war ungefärbt und glich in der Krystallform, und in den Löslichkeitsverhältnissen durchaus dem Harnkreatinin und dem Kreatinin, welches früher aus dem Hydrochlorid isoliert worden war (siehe S. 377). Mit Goldchloridchlorwasserstoff lieferte es ein Chloroaurat, das in Blättchen krystallisierte und zwischen 180 und 185° schmolz.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

170. Ueber die Umwandlung des Ephedrins in Pseudoephedrin.

Von Dr. F. Flaecher.

(Eingegangen den 15. III. 1904.)

Im Anschluß an die Untersuchungen, welche E. Schmidt im Verein mit E. R. Miller[1]) über das Ephedrin ausführte, hatte ersterer sich auch mit dem Studium des Isoephedrins beschäftigt, einer Base, die nach einer kurzen Notiz von Nagai[2]) durch längeres Erhitzen von Ephedrin mit Salzsäure auf 180° gebildet werden soll. Während Ephedrin nach Miller bei 40°, das damit isomere Pseudoephedrin nach Ladenburg und Oelschlaegel[3]) bei 114—115° schmilzt, soll der Schmelzpunkt des Nagai'schen Isoephedrins bei 114° liegen. Bei den Versuchen, welche E. Schmidt in der angedeuteten Richtung ausführte, gelang es in der Tat, das Ephedrin in eine in Wasser schwer lösliche Base umzulagern, die als solche bei 114—115° schmolz und deren Hydrochlorid, entsprechend dem des Pseudoephedrins, den Schmp. 178° zeigte. E. Schmidt sprach daher die Vermutung aus, daß es sich bei dem Isoephedrin und Pseudoephedrin nur um zwei, in nächster Beziehung zu einander stehende, wenn nicht gar identische Basen handeln könnte[4]). Zur weiteren Prüfung dieser Annahme habe ich auf Veranlassung von Herrn Geh. Rat E. Schmidt das Isoephedrin in etwas größerer Menge dargestellt und dessen Eigenschaften in chemischer und optischer Beziehung mit denen des naturellen Pseudoephedrins vergleichen. Hierbei hat sich ergeben, daß beide Basen identisch sind.

Das Ausgangsmaterial für diese Untersuchungen bildete ein von E. Merck in Darmstadt bezogenes Ephedrinhydrochlorid vom Schmp. 214—215°.

Da das Ephedrinhydrochlorid beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure, wie bereits von E. Merck[5]) konstatiert ist, unter Ab-

[1]) Dieses Archiv 1892, 481.
[2]) Chem.-Ztg. 1890, 441.
[3]) Ber. d. chem. Ges. 22, 1823.
[4]) Privatmitteilung.
[5]) Bericht über d. Jahr 1903.

scheidung eines schweren Oeles von benzylchloridartigem Geruche zersetzt wird, so wurde zunächst versucht, die Umlagerung des Ephedrinhydrochlorids durch Erhitzen mit Wasser auf 170—180° zu bewirken. Unter diesen Bedingungen war jedoch eine Umlagerung nicht zu konstatieren: das Ephedrinhydrochlorid wurde unverändert aus dem Reaktionsprodukte wieder isoliert. Es wurde daher das Ephedrinhydrochlorid mit der 10 fachen Menge Salzsäure von 5% in ein Rohr eingeschlossen und diese Lösung 5 Stunden lang auf 170 bis 180° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde hierauf, nach Entfernung eines durch tiefer greifende Zersetzung gebildeten öligen Produktes von benzylchloridartigem Geruche, bei mäßiger Wärme eingedunstet und zur Krystallisation bei seite gestellt. Die auf diese Weise erhaltenen krystallinischen Ausscheidungen zeigten einen wesentlich niedrigeren Schmelzpunkt, als das als Ausgangsmaterial verwendete Ephedrinhydrochlorid. Dieses Reaktionsprodukt wurde daher zur weiteren Kennzeichnung in wenig Wasser gelöst und diese Lösung mit gesättigter Natriumkarbonatlösung bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Nach längerem Stehen bei niedriger Temperatur schieden sich reichliche Mengen tafelförmiger Krystalle aus, die in dem angenehmen Geruche durchaus dem Pseudoephedrin glichen. Die weitere Reinigung dieser Krystalle erfolgte durch Umkrystallisieren aus Aether. Die so erhaltenen, schön tafelförmig ausgebildeten Krystalle schmolzen nach dem Trocknen im Exsiccator bei 117°.

Das zum Vergleich dienende, von E. Merck-Darmstadt bezogene Pseudoephedrin resultierte nach dem Umkrystallisieren ebenfalls in gut ausgebildeten Tafeln, die in ihrer Form durchaus der aus Ephedrin erhaltenen Base glichen. Der Schmelzpunkt dieser Pseudoephedrinkrystalle lag bei 116,5°.

Die Analyse der durch Einwirkung von Salzsäure auf Ephedrin erhaltenen Base „Isoephedrin" ergab folgende, mit dem Ephedrin und Pseudoephedrin im Einklang stehende Werte:

0,1424 g lieferten 0,3792 g CO_2 und 0,1142 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{15}NO$:
C 72,63	72,72
H 8,92	9,09.

Optische Eigenschaften des Isoephedrins und Pseudoephedrins.

Um das Drehungsvermögen des Isoephedrins zu ermitteln und mit dem des naturellen Pseudoephedrins zu vergleichen, wurde 1 g der Base in 20 ccm absolutem Alkohol (spez. Gew. 0,796) gelöst. Diese Lösung, deren spezifisches Gewicht bei 15° 0,804 betrug, be-

wirkten im 200 mm-Rohr, im Landolt-Lippich'schen Apparate, eine Ablenkung von + 4,655°. Hieraus berechnet sich:

$$[\alpha]_D = +49{,}07^0.$$

Das durch Umkrystallisation gereinigte Merck'sche Pseudoephedrin zeigte unter den gleichen Versuchsbedingungen, spez. Gew. 0,804, eine Ablenkung von + 4,728°. Hieraus berechnet sich:

$$[\alpha]_D = +49{,}83^0.$$

Hydrochlorid des Isoephedrins.

Um auch das Hydrochlorid des Isoephedrins mit dem des naturellen Pseudoephedrins vergleichen zu können, wurden 1,5 g obiger Base mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt und diese Lösung der Krystallisation überlassen. Es resultierten allmählich lange, farblose Nadeln, welche nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol bei 179—180° schmolzen. Das Merck'sche Pseudoephedrinhydrochlorid zeigte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol den Schmp. 179°.

Zum Vergleich des Drehungsvermögens dieser beiden Hydrochloride wurde je 1 g derselben in 20 ccm Wasser gelöst und diese Lösung, deren spez. Gew. 1,0069 bei 20° betrug, im 200 mm-Rohr bei 20° polarisiert. Die Ablenkung, welche die Lösung des Isoephedrinhydrochlorids hervorrief, betrug + 5,96°, die Ablenkung, welche das Merck'sche Pseudoephedrinhydrochlorid bedingte, + 5,95°. Hieraus berechnet sich für

Isoephedrinhydrochlorid . . . $[\alpha]_D = +62{,}15^0$,
Pseudoephedrinhydrochlorid: $[\alpha]_D = +62{,}05^0$.

Golddoppelsalze des Isoephedrins und Pseudoephedrins.

Zum weiteren Vergleich des Isoephedrins und Pseudoephedrins dienten die Golddoppelsalze der beiden Basen. Zu deren Darstellung wurden je 0,5 g der beiden Hydrochloride in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert, mit Goldchlorid in genügender Menge versetzt und die Mischung hierauf erwärmt. Da sich bei beiden Hydrochloriden das gebildete Golddoppelsalz nach dem Erkalten der bezüglichen Lösungen ölig abschied, so wurde absoluter Alkohol bis zur Klärung zugefügt und diese Flüssigkeiten hierauf der freiwilligen Verdunstung überlassen. Hierbei schieden sich allmählich lange, verzweigte, gelbe Nadeln aus, die weder in dem Aeußeren, noch in dem Schmp 125—126°, eine Verschiedenheit erkennen ließen.

Eine Goldbestimmung des aus Isoephedrin erhaltenen Doppelsalzes ergab folgenden Wert:

0,1634 g lieferten 0,0636 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{15}NO, HCl + AuCl_3$:
Au 38,92	39,00.

Das Golddoppelsalz, welches aus Merck'schem Pseudoephedrinhydrochlorid erhalten war, ergab:

0,1536 g enthielten 0,0597 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{15}NO, HCl + AuCl_3$:
Au 38,88	39,00.

Vergleicht man an der Hand der nachstehenden Tabelle die Eigenschaften des Isoephedrins und des Pseudoephedrins, so ergibt sich

	Isoephedrin	Pseudoephedrin
Freie Basen	Tafelförmige Krystalle Schmp. 117° $[\alpha]_D$ + 49,07°	Tafelförmige Krystalle Schmp. 116,5° $[\alpha]_D$ + 49,83°
Hydrochloride . . .	Farblose Nadeln Schmp. 179—180° $[\alpha]_D$ + 62,15°	Farblose Nadeln Schmp. 179° $[\alpha]_D$ + 62,05°
Golddoppelsalz . . .	Gelbe Nadeln Schmp. 125—126°	Gelbe Nadeln Schmp. 125—126°

eine derartige Uebereinstimmung, daß beide Basen als identisch anzusprechen sind. Es wird somit Ephedrin durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure zu Pseudoephedrin umgelagert.

171. Ueber das Robinin.

Von N. Waliaschko.

Erste Mitteilung[1]).

(Eingegangen den 8. I. 1904.)

Der größte Teil des Robinins, welches ich zu meinen Untersuchungen verwendete, wurde von mir aus den frischen Akazienblüten die in der Gegend um Marburg gesammelt waren, dargestellt, ein kleinerer Teil war mir von Herrn Geh. Rat E. Schmidt zur Verfügung gestellt. Die frisch gesammelten Blüten wurden hierzu zweimal mit Wasser 2 Stunden lang im Dampfkessel ausgekocht und die Masse jedesmal heiß ausgepreßt. Aus den heiß ausgepreßten und durch Leinwand durchgeseihten Auskochungen krystallisierte beim Erkalten

[1]) Vergl. dieses Archiv 1904, 220.

direkt das unreine Robinin aus. Die zweiten Auskochungen dienten, nachdem sie erkaltet und von dem auskrystallisierten Robinin abgegossen waren, zum Auskochen von neuen Mengen der frischen Blüten. Die so erzielten konzentrierten Auskochungen wurden alsdann einige Tage an einem kühlen Orte stehen gelassen, darauf das ausgeschiedene Robinin gesammelt und mit heißem Alkohol ausgezogen.

Die weingeistige Lösung, welche alles Robinin enthielt, wurde hierauf durch Destillation von Alkohol befreit, der Rückstand mit kochendem Wasser verdünnt, heiß filtriert und wieder einige Tage stehen gelassen. Hierbei krystallisierte ziemlich reines Robinin aus, das zur vollständigen Reinigung nur noch wiederholt aus Wasser umkrystallisiert wurde.

Die von dem direkt auskrystallisierten Rohrobinin getrennten Flüssigkeiten wurden auf dem Dampfbade bis zur Sirupdicke eingedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Die so erhaltenen alkoholischen Auszüge wurden alsdann von Alkohol durch Destillation befreit, der Rückstand mit etwas Robinin geimpft und krystallisieren gelassen. Ungeachtet der wiederholten Reinigung mit Alkohol, konnte aus diesem Extrakte jedoch nur wenig Robinin noch erhalten werden.

Nach diesem Verfahren wurden 60 kg frische Akazienblüten behandelt, und daraus 87 g oder 0,145 % Robinin gewonnen.

Aus den getrockneten Akazienblüten gelingt es direkt nicht, das Robinin durch Wasser auszuziehen, da dieselben ein das Glykosid leicht spaltendes Ferment enthalten. Man muß daher die getrockneten Blüten mit heißem Alkohol ausziehen, die alkoholischen Auszüge von Alkohol durch Destillation befreien, den Rückstand hierauf mit Wasser auskochen, um das durch Chlorophyll grün gefärbte Wachs zu entfernen und die so schließlich erzielte Lösung heiß filtrieren. Beim Erkalten derselben krystallisiert dann ziemlich reines Robinin aus.

Das von mir gewonnene Robinin zeigt fast alle Eigenschaften des Robinins von Zwenger und Dronke. Es bildet ein krystallinisches, blaßgelbes Pulver, ohne Geschmack und Geruch. Unter dem Mikroskop betrachtet, besteht es aus gelblichen, feinen Nadeln, die denen des Rutins sehr ähnlich sind. Das Robinin löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser (etwa 1 : 50), sehr wenig dagegen in kaltem Wasser (etwa 1 : 3000). In kaltem Aethylalkohol und in heißem Methylalkohol ist das Robinin wenig löslich, jedoch löst es sich in heißem Aethylalkohol leicht auf.

Das getrocknete Robinin fängt bei 188° C. an zusammenzusintern und schmilzt bei 195° C. zu einer dicken Flüssigkeit. Nach Zwenger und Dronke sintert es bei 190° zusammen und schmilzt bei 195°.

Das Robinin färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure tief orange; es löst sich dabei zunächst auf, jedoch scheidet die Lösung alsbald einen gelben Niederschlag aus. Mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 färbt es sich zunächst braungelb, alsbald löst es sich jedoch zu einer gelben Flüssigkeit, die allmählich schmutzig violett wird.

Die kaltgesättigte wässerige Lösung des Robinins ist fast farblos und zeigt eine neutrale Reaktion gegen Lackmus. Diese Lösung färbt sich auf Zusatz von Bleiacetat gelb; Bleiessig bewirkt außerdem noch einen blaßgelben Niederschlag. Die wässerige Robininlösung reduziert Silbernitrat, Goldchlorid und Fehling'sche Kupferlösung. Stark verdünnte Eisenchloridlösung färbt dieselbe dunkelbraun, beim Erhitzen schwach gelb. Nach Zwenger und Dronke ruft Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung mit einem schwachen Stiche in das Grünliche hervor. Diese Färbung erhält man jedoch nur bei Anwendung eines Ueberschusses von Eisenchlorid.

Von ätzenden und kohlensauren Alkalien und Ammoniak wird das Robinin leicht mit goldgelber Farbe gelöst, die sich beim Stehen an der Luft nicht verändert.

Die Auflösung des Robinins in kochendem Wasser ist hellgelb gefärbt, auf Zusatz von einer Säure wird sie fast farblos.

1. 0,1910 g des bei 110° getrockneten Robinins gaben 0,3728 g CO_2 und 0,0942 g H_2O.

2. 0,2350 g gaben 0,4600 g CO_2 und 0,1144 g H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	Im Mittel	$C_{33}H_{40}O_{19}$:
C	53,23	53,38	53,30%	53,49%
H	5,52	5,45	5,48 „	5,44 „.

0,2320 g des bei 100° C. getrockneten Robinins gaben 0,4498 g CO_2 und 0,1216 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{33}H_{40}O_{19} + \frac{1}{2}H_2O$:
C 52,87%	52,85%
H 5,86 „	5,51 „.

Die gleichen Resultate ermittelte Dr. C. Feist (s. S. 223) bei der Analyse des bei 100° getrockneten Robinins. Hieraus geht hervor, daß dieses Rhamnosid, bei 100° getrocknet, noch $^1/_2H_2O$ enthält.

Krystallwassergehalt des Robinins. Die betreffenden Bestimmungen zeigten, daß das Robinin im lufttrockenen Zustande $7^1/_2$ Moleküle Krystallwasser enthält. Hiervon entweichen 7 Moleküle beim Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure und beim Erhitzen bis zu 100° C., der Rest ($^1/_2H_2O$) ist fester gebunden, da derselbe erst bei 105—110° C. entweicht.

Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure.

1. 0,2268 g Robinin verloren 0,0332 g Wasser.
2. 0,2774 „ „ „ 0,0398 „ „

	Gefunden: 1.	2.	Im Mittel	Berechnet für $(C_{33}H_{40}O_{19} + \frac{1}{2}H_2O) + 7H_2O$:
H_2O	14,64	14,35	14,49%	14,41%.

Trocknen bei 95—97° C.

3. 0,4306 g Robinin verloren 0,0638 g Wasser.
4. 2,0506 „ „ „ 0,3022 „ „

	Gefunden: 3.	4.	Im Mittel	Berechnet für $(C_{33}H_{40}O_{19} + \frac{1}{2}H_2O) + 7H_2O$:
H_2O	14,82	14,74	14,78%	14,41%.

Trocknen bei 105—110° C.

1. 0,4306 g Robinin verloren 0,0668 g Wasser = 15,51%
2. 2,0506 „ „ „ 0,3122 „ „ = 15,22 „
3. 0,2268 „ „ „ 0,0350 „ „ = 15,43 „
4. 0,2774 „ „ „ 0,0426 „ „ = 15,36 „
5. 1,1682 „ „ „ 0,1798 „ „ = 15,39 „
6. 1,6444 „ „ „ 0,2540 „ „ = 15,45 „

Mittel 15,39%.

Gefunden im Mittel:	Berechnet für $C_{33}H_{40}O_{19} + 7\frac{1}{2}H_2O$:
H_2O 15,39%	15,43%.

Das bei 105—110° getrocknete Robinin gab beim Erhitzen auf 120° C. kein Wasser mehr ab. Wasserfreies Robinin ist sehr hygroskopisch. Das Robinin verwittert bei der Zimmertemperatur nur sehr wenig. Die Wasserbestimmung von Robinin, das über zwei Jahre aufbewahrt war, zeigte, daß es noch 7 Moleküle H_2O enthielt.

0,7970 g Robinin verloren bei 110° C. 0,1156 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{33}H_{40}O_{19} + 7H_2O$:
H_2O 14,50%	14,56%.

Spaltung des Robinins durch verdünnte Säure.

Das Robinin wird leicht durch Kochen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure gespalten. Behufs quantitativer Bestimmung der Spaltungsprodukte wurde die abgewogene Menge des Robinins in 100 Teilen kochendem Wasser gelöst, dann verdünnte Schwefelsäure so viel zugesetzt, daß die Flüssigkeit nicht mehr als 1% davon erhielt, und hierauf das Gemisch eine Stunde auf einem Luftbade gekocht. Die Spaltung beginnt hierbei nach kurzer Zeit und füllt sich die Flüssigkeit infolgedessen mit feinen gelben Nadeln des Robigenins. Am anderen Tage wurde alsdann das Robigenin auf

einem gewogenen Filter gesammelt, sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

1. 0,6466 g wasserfreies Robinin gaben 0,2490 g des bei 105° getrockneten Robigenins.

2. 1,7384 g desselben gaben 0,6714 g des bei 105° getrockneten Robigenins.

Es wurde bemerkt, daß das Robigenin beim Trocknen auf dem Filter bei 105° nur schwierig sein Wasser abgibt, deswegen wurde das Trocknen bei den weiteren Bestimmungen bei 130° C. ausgeführt. Hierzu wurde das Robigenin zuerst mit dem Filter bei 100° C. getrocknet, dann in einem aliquoten Teile desselben der Wassergehalt bei 130° bestimmt und dieser auf ganze Menge umgerechnet.

3. 0,6912 g wasserfreies Robinin gaben 0,2688 g des bei 130° getrockneten Robigenins.

4. 0,6820 g wasserfreies Robinin gaben beim Spalten durch Salzsäure unter eben denselben Umständen 0,2635 g des bei 130° getrockneten Robigenins.

	Gefunden:					Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	Im Mittel	$C_{33}H_{40}O_{19}$:
Robigenin	38,51	38,62	38,89	38,64	38,66%	38,64%.

Die Spaltungsprodukte des Robinins.

Zucker.

Die nach der Spaltung und dem Abfiltrieren des Robigenins gewonnene farblose Flüssigkeit reduzierte stark die Fehling'sche Kupferlösung. Behufs Ausscheidung des vorhandenen Zuckers wurde sie durch Baryumkarbonat von Schwefelsäure befreit und alsdann vorsichtig auf ein kleines Volum eingedampft. Die beim Eindampfen noch ausgeschiedenen Baryumsalze wurden abfiltriert und die Flüssigkeit hierauf bis zum dünnen Sirup eingeengt. Dieser Sirup lieferte, nachdem er durch Lösen in Alkohol noch gereinigt worden war, beim Stehen

Rhamnose

in gut ausgebildeten, ziemlich großen Krystallen. Die Krystallisation der Rhamnose tritt schnell ein beim Impfen des Sirups mit einer Spur von Rhamnose aus Quercitrin. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt, mit 50%igem Alkohol ausgewaschen und wiederholt aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert.

Die Rhamnose aus dem Robinin scheidet sich aus Alkohol und aus Wasser in schönen, farblosen, glänzenden, ziemlich großen Krystallen aus, schmeckt angenehm süß, löst sich leicht in heißem Alkohol und in Wasser und schmilzt bei 92—93° C.

Beim vorsichtigen Trocknen im Luftbade bei 50—100° C. verliert sie ein Molekül Wasser.

0,2668 g Rhamnose verloren 0,0252 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{12}O_5 \cdot H_2O$:
H_2O 9,45%	9,89%.

0,2114 g Rhamnose gaben 0,3070 g CO_2 und 0,1462 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{14}O_6$:
C 39,61%	39,54%
H 7,74 „	7,75 „

Beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat liefert die Rhamnose aus Robinin ein Osazon, das aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und bei 100° getrocknet bei 181—182° C. schmilzt.

Die erhaltene Rhamnose drehte den polarisierten Lichtstrahl nach rechts. Die Beobachtungen wurden im Halbschattenapparat von Laurent bei 19° C. in 2 Dezimeter langer Röhre ausgeführt.

Konzentration der Lösung	Zeit nach dem Auflösen	α	$[\alpha]_D$
1. 2,5232 g Rhamnosehydrat in 25 ccm	24 Std.	+ 1,667°	+ 8,26°
2. 2,5822 g in 25 ccm . .	24 „	+ 1,717°	+ 8,31°
3. 2,5455 „ „ 25 „ . .	7 Min.	— 0,38°	— 1,86°
	11 Min.	0°	
	1 Std. 10 Min.	+ 1,60°	+ 7,86°
	24 Std.	+ 1,60°	+ 7,86°.

Diese Beobachtungen stimmen ziemlich gut mit den von Schnelle und Tollens (Ann. 271, 65, [1892]) überein, da von diesen Forschern bei 20° C. die Anfangsdrehung (8 Minuten nach der Auflösung) $[\alpha]_D = -1{,}56°$, nach 9½ Minuten = 0° und die Enddrehung nach 1 Stunde 6 Minuten = + 8,5° gefunden wurde.

Nach der Ausscheidung der Rhamnose verblieb ein Sirup, der nur nach sehr langem Stehen erst zu einem Krystallbrei erstarrte. Die erstarrte Masse zeigte, zum Unterschied von der Rhamnose, eine mattweiße Farbe; unter dem Mikroskop konnten jedoch feine, gut gebildete Krystalle, oft langgestreckte Sechsecke, beobachtet werden.

Dieser krystallinisch erstarrte Sirup gärte direkt nicht mit Hefe. Beim Erhitzen der Siruplösung mit dem essigsauren Phenylhydrazin bildete sich ein Osazon, das anfänglich bei 178° C. schmolz. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schmolz es jedoch, wie Rhamnoseosazon, bei 181—182° C.

Um mich zu überzeugen, ob das Robinin außer Rhamnose noch einen Zucker enthält, wurde eine quantitative Rhamnosebestimmung

nach der Phloroglucinmethode (s. S. 245) ausgeführt. Der Rhamnosegehalt wurde mittelst des von mir ermittelten Faktors nach der Formel $X = 100 \cdot \frac{F\,Ph}{S}$ berechnet.

Zu dieser Formel bedeuten:

F = Faktor = 1,93.
Ph = das Gewicht des erhaltenen Phloroglucids.
S = die abgewogene Menge des Robinins.

1. 0,4924 g wasserfreies Robinin gaben 0,1250 g Phloroglucid.
2. 0,4926 „ „ „ „ 0,1258 „ „

	Gefunden:			Berechnet für $C_{33}H_{40}O_{19}$
	1.	2.	Im Mittel	(zwei Mol. $C_6H_{14}O_6$):
Rhamnose, $C_6H_{14}O_6$	48,99	49,29	49,14 %	49,20 %.

Nach dem ermittelten Robigeningehalt muß das Robinin drei Zuckermoleküle enthalten; die Rhamnosebestimmungen haben jedoch ergeben, daß das Robinin nur zwei Moleküle Rhamnose liefert. Es mußte somit noch eine andere Zuckerart bei der Spaltung des Robinins gebildet werden. Ich prüfte daher zunächst die nach der Destillation des Robinins mit Salzsäure verbliebene Flüssigkeit auf Lävulinsäure. Sie wurde dazu auf ein kleines Volum eingeengt, von einem braunen Niederschlage abfiltriert und mit Aether ausgeschüttelt. Der beim Verdunsten des Aethers verbliebene Rückstand gab in Wasser gelöst mit Jodjodkaliumlösung einen gelblichen Niederschlag von charakteristischem Jodoformgeruch, welcher unter dem Mikroskope winzige Sterne, aus Alkohol umkrystallisiert, ziemlich große sechseckige Täfelchen erkennen ließ. Das Silbersalz darzustellen und zu analysieren, erlaubte die geringe Menge der Lävulinsäure nicht, jedoch wies die Jodoformreaktion mit Wahrscheinlichkeit auf die Anwesenheit von Lävulinsäure hin, da die Bildung desselben unter diesen Umständen nach Wehmer und Tollens (Ann. 243, 315 [1888]) als allgemeine charakteristische Reaktion auf die Hexosen bezeichnet wird. Es wurde jetzt das Verhalten des Sirups gegen Salpetersäure geprüft. Dazu wurden 3 g des erstarrten Sirups mit 20 g Salpetersäure von 1,15 spez. Gew. im Becherglase auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis das Volum der Flüssigkeit auf $\frac{1}{3}$ reduziert war. Am folgenden Morgen hatte sich aus der gelben Flüssigkeit ein weißer, krystallinischer Niederschlag von Schleimsäure ausgeschieden. Die gut ausgewaschene und im Exsiccator getrocknete Schleimsäure schmolz unter Aufblähen bei 213° C. (Kent und Tollens, Ann. 227, 230 [1885]).

Die Bildung der Schleimsäure beim Oxydieren mit Salpetersäure ist jedoch nach Tollens (Handb. der Kohlenhydrate Bd. I, 101) eine

charakteristische Reaktion auf Galaktose. In Uebereinstimmung damit steht auch das nicht beobachtete Eintreten der alkoholischen Gärung, da die Galaktose in Abwesenheit der Nährsubstanzen nur schwierig mit Hefe gährt. (Tollens und Stone, Ber. 21, 1572 [1888]).

Galaktose.

Nachdem auf diese Weise die Galaktose in dem fraglichen Sirupe indirekt nachgewiesen worden war, gelang es mir auch sie in reinem Zustande daraus zu isolieren. Ihre Krystallisation trat bald beim Impfen des genügend konzentrierten Sirups mit einer Spur Galaktose, sowie beim kräftigen Umrühren desselben mit einem Glasstabe ein. Die Trennung der Galaktose von der Rhamnose wurde mittelst absoluten Aethylalkohol, in dem sie schwer löslich ist, erzielt. Zu diesem Zwecke wurde der erstarrte Sirup mit etwas absolutem Methylalkohol, der denselben leicht flüssig machte, aber die Galaktose nur wenig löste, verdünnt und dann in eine ziemlich große Menge absoluten Aethylalkohols eingegossen. Beim Stehen in der Kälte geht die Rhamnose in Lösung, wogegen die Galaktose ungelöst blieb. Letztere wurde nach einigen Tagen gesammelt und wiederholt aus 30%igem Alkohol umkrystallisiert. Weißes, krystallinisches Pulver, bei 161°—162° C. schmelzend. In einem Falle schmolz die Galaktose, die durch absoluten Alkohol ausgeschieden und nicht umkrystallisiert war, bei 170 bis 171° C.

Ueber den Schmelzpunkt der Galaktose liegen in der Literatur widersprechende Angaben vor: 161—162° (Müntz, E. Fischer, Schultze), 168° (Lippmann) und 170—171° C. (Ch. und G. Tanret). Ch. und G. Tanret (Bull. soc. chim. XXI, 1065 [1899]) glauben, daß die Galaktose aus Xanthorhamnin höher schmilzt, da sie keine Glykose enthält, wie dies bei der Galaktose aus Milchzucker möglich erscheint. Meiner Meinung nach ist die Annahme wahrscheinlicher, daß sich die Galaktose, abhängig von den Bedingungen der Krystallisation, in verschiedenen Modifikationen mit bestimmten Schmelzpunkten ausscheiden kann.

1726 g exsiccatortrockener Galaktose gaben 0,2530 g CO_2 und 0,1082 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{12}O_6$:
C 39,98%	39,98%
H 7,01 „	6,71 „.

Mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat lieferte die Galaktose aus Robinin ein in gelben Nadeln schwer krystallisierbares und bei 193° C. schmelzendes Osazon. Nach E. Fischer (Ber. 20, I, 826 [1887]) bei 193—194° C. schmelzend.

Die von mir isolierte Galaktose drehte den polarisierten Lichtstrahl nach rechts. Die Beobachtung wurde in dem Halbschattenapparate von Laurent in 1 Dezimeter langem Rohr ausgeführt. Die Lösung enthielt 0,5718 g Galaktose in 10 ccm Flüssigkeit.

Zeit nach dem Lösen: 15 Min. $\alpha^{19^0} + 7{,}42^0$ $[\alpha]_D^{19^0} + 129{,}77^0$,
„ „ „ „ 24 Std. $\alpha^{21^0} + 4{,}67^0$ $[\alpha]_D^{21^0} + 81{,}67^0$.

Diese Zahlen stimmen gut überein mit den von Meißl (Journ. f. pr. Chem. (2), 22, 97) gefundenen: die Anfangsdrehung $+ 130^0$, die Enddrehung $+ 81{,}3^0$.

Robigenin.

Der sich bei der Spaltung des Robinins bildende gelbe Farbstoff stellte, nachdem er durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt war, ein rein gelbes, geschmack- und geruchloses Pulver dar, das sich leicht in heißem Alkohol löste, in anderen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln aber sehr wenig oder garnicht, in Wasser kaum löslich war. Sein Schmelzpunkt liegt bei 270° C. In ätzenden und kohlensauren Alkalien und in Ammoniak löst er sich sehr leicht mit goldgelber Farbe auf. In konzentrierter Schwefelsäure gelöst, bildet das Robigenin eine gelbe Flüssigkeit mit grüner Fluorescenz, die noch bei starker Verdünnung bemerkbar ist und beim Stehen intensiver wird. Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. färbt das Robigenin rotbraun. In alkoholischer Lösung liefert das Robigenin gefärbte amorphe Niederschläge: mit Bleiacetat — orange, mit Kupferacetat — schmutzig gelb, mit Barytwasser — grünlich-gelb und mit Eisenchlorid — schwarz-grün.

In heiß gesättigter Lösung in absolutem Alkohol liefert es mit alkoholischer Aetzkali- oder Kaliumacetatlösung gelbe, krystallinische Niederschläge; starke Säuren rufen ebenfalls gefärbte, krystallinische Niederschläge hervor — Oxoniumsalze — und zwar liefert Schwefelsäure orangerote, Salzsäure orangerote, Dimethylsulfat gelbe Nadeln. Das Robigenin reduziert Fehling'sche Kupferlösung und Silbernitratlösung.

1. 0,1958 g bei 130° getrockneten Robigenins gaben 0,4529 g CO_2 und 0,0728 g H_2O.

2. 0,2140 g gaben 0,4938 g CO_2 und 0,0758 g H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{15}H_{10}O_6$:
C	63,08	62,93%	62,92%
H	4,16	3,96 „	3,52 „.

Das Robigenin wurde noch durch Ueberführen in das Acetylrobigenin gereinigt. Das umkrystallisierte Acetylrobigenin wurde mit Schwefelsäure gespalten, das regenerierte Robigenin aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 130° getrocknet und wieder analysiert.

3. 0,2070 g desselben gaben 0,4762 g CO_2 und 0,0676 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_6$:
C 62,74%	62,92%
H 3,65 „	3,52 „.

Die gefundenen Zahlen stimmen ziemlich gut mit den berechneten überein.

Das Robigenin, das durch mehrmaliges Niederschlagen aus der alkoholischen Lösung mit heißem Wasser gereinigt war, enthielt gewöhnlich 6,67—7,03% Wasser. Das bei 100° C. getrocknete oder aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte Robigenin enthielt genau ein Molekül Krystallwasser.

1. 0,2200 g des bei 97° C. getrockneten Robigenins verloren bei 130° C. 0,0130 g Wasser.

2. 0,1828 g des aus verdünntem Alkohol umkrystallisierten Robigenins verloren bei 110° C. 0,0108 g Wasser.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{15}H_{10}O_6 + H_2O$:
H_2O	5,91	5,91%	5,92%.

0,2375 g des bei 97° C. getrockneten Robigenins gaben 0,5164 g CO_2 und 0,0896 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_6 + H_2O$:
C 59,30%	59,19%
H 4,22 „	3,98 „.

Nach diesen Bestimmungen besitzt das Robigenin die Formel: $C_{15}H_{10}O_6 + H_2O$.

Das Trocknen des Robigenins wurde meist bei 130° C. ausgeführt, jedoch verliert dasselbe, wie Versuch 2 zeigt, sein Krystallwasser auch schon bei 110° C., wenn auch nur langsam. Das bei 110° getrocknete Robigenin zeigte bei 130° C. keinen Wasserverlust mehr.

Durch die Untersuchung der Spaltungsprodukte ist nachgewiesen, daß das Robigenin sich in einen gelben Farbstoff, zwei Molekülen Rhamnose und ein Molekül Galaktose spaltet. Die Spaltung geht mithin unter Aufnahme von drei Molekülen Wasser nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_{33}H_{40}O_{19} + 3H_2O = C_{15}H_{10}O_6 + 2C_6H_{12}O_5 + C_6H_{12}O_6.$$

Nach der Gleichung muß das Robinin liefern:

Robigenin, $C_{15}H_{10}O_6$: 38,64% und Rhamnosehydrat, $C_6H_{14}O_6$: 49,20%

Gefunden Robiginin 38,66%, Rhamnosehydrat 49,14%.

Aus den Spaltungsprodukten läßt sich direkt die einfachste Robininformel: $C_{33}H_{40}O_{19}$, ableiten.

Die Formel verlangt:	Gefunden:
C 53,49%	53,30%
H 5,44 „	5,48 „.

Aus dem Umstande, daß das lufttrockene Robinin $7^1/_2$ Moleküle Wasser enthält, möchte man vermuten, daß das Robininmolekül verdoppelt werden müßte. Das Krystallwasser des Robinins verwittert an der Luft nur wenig, leicht aber beim Trocknen. Dabei verliert es beim Trocknen bei 100° und im Exsiccator nur 7 Moleküle Wasser, wogegen die letzte Hälfte eines Wassermoleküls erst beim Erhitzen auf 105—110° C. entweicht. Letzteres ist somit etwas fester gebunden und dürfte daher als Konstitutionswasser, d. h. solches, welches nicht an der Krystall-, wohl aber an der Molekülbildung beteiligt ist, betrachtet werden. Dies kann man durch folgende Formeln ausdrücken:

$$\left.\begin{matrix}C_{33}H_{40}O_{19}\\C_{33}H_{40}O_{19}\end{matrix}\right\rangle H_2O$$

Das bei 100° getrocknete Robinin.

$$\left.\begin{matrix}C_{33}H_{40}O_{19}\\C_{33}H_{40}O_{19}\end{matrix}\right\rangle H_2O + 14H_2O$$

Das lufttrockene Robinin.

Ob sich in Robinin alle drei Moleküle des Zuckers getrennt, oder in Gestalt einer Triose, was wohl wahrscheinlicher ist, befinden, konnte bisher nicht ermittelt werden. Beim Spalten mit Säuren resultieren nur die Endprodukte: Robigenin, Rhamnose und Galaktose. Ebendieselben Spaltungsprodukte erhält man auch bei der Spaltung des Glykosids durch ein Ferment, welches in den Akazienblüten vorkommt. Das Vorkommen eines Fermentes in den Blüten von *Robinia pseudacacia* ist bereits von Béchamp (Green-Windisch. Die Enzyme p. 110. Berlin, 1901) dadurch nachgewiesen, daß der Preßsaft aus frischen Akazienblüten Rohrzucker spaltet. Von mir wurde das Ferment durch schnelles Ausziehen der trockenen, fein gepulverten Akazienblüten mit wenig kaltem Wasser und Fällen der filtrierten Flüssigkeit durch Zusatz des doppelten Volumens Alkohol in Gestalt eines weißlichen, flockigen Niederschlages dargestellt. Ein Drittel des aus 100 g getrockneten Blüten gewonnenen Niederschlages wurde in 100 ccm Wasser gelöst, in der Lösung 5 g fein zerriebenes Robinin suspendiert und das Gemisch unter öfterem Umrühren zwei Tage lang bei 30°

stehen gelassen. Nach dieser Zeit war fast alles Robinin gespalten, was daraus hervorging, daß kochendes Wasser aus dem Niederschlage nur noch ganz wenig Robinin aufnahm. Aus dem Sirupe der beim Verdampfen der wässerigen Flüssigkeit erhalten war, krystallisierte leicht die Rhamnose aus, ein Beweis, daß die Spaltung durch das Ferment auch nicht in der gewünschten Richtung verlaufen war, sondern ebenfalls nur die Endprodukte geliefert hatte.

Was den sich bei der Spaltung des Robinins auftretenden gelben Farbstoff, den Zwenger und Dronke für Quercetin hielten, anbetrifft, so will ich meine Untersuchungen hierüber in der zweiten, später zu erscheinenden Mitteilung veröffentlichen. Ich will zunächst nur erwähnen, daß das Robigenin, auf Grund seines Verhaltens gegen Alkalien und gegen Säuren, beim Acetylieren (weißes Acetylrobigenin), beim Alkylieren (gelbe Alkylrobigenine), beim Spalten durch Alkalien, sowie durch seine Elementarzusammensetzung zu den Substanzen der Flavongruppe, welche die Formel $C_{15}H_{10}O_6$ besitzt, gehört.

Zum Schlusse möchte ich noch auf die Arbeiten von A. G. Perkin (vergl. S. 222) mit einigen Worten eingehen.

Das Robinin wurde von Perkin durch Ausziehen der getrockneten Akazienblüten mit Alkohol dargestellt und durch Behandeln mit Aether und Aetherchloroform, sowie durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Analysiert wurde von Perkin das bei 100° getrocknete Robinin:

	Gefunden:		Berechnet für $C_{33}H_{42}O_{20}$:
C	52,49	52,20 %	52,24 %
H	5,54	5,64 „	5,54 „.

Die Formel von Perkin unterscheidet sich von der meinigen durch ein Wassermolekül. Nach meinen Versuchen, sowie nach denen von E. Schmidt (s. S. 223) hält das Robinin bei 100° nur noch $\frac{1}{2}H_2O$ zurück und verlangt: C 52,85 % und H 5,51 %. Man könnte glauben, daß die von Perkin analysierte Substanz nicht genug getrocknet war, jedoch widersprechen dieser Annahme die von diesem Forscher bei 100° ausgeführten Wasserbestimmungen, wobei gefunden wurden: 15,51 % und 15,58 % Wasser, während sich für $C_{33}H_{42}O_{20}\cdot 8H_2O$ — 15,97 % berechnen. Von mir ist bei 110° gefunden: 15,39 %, berechnet sind für $C_{33}H_{40}O_{19}\cdot 7\frac{1}{2}H_2O$ — 15,43 %. Beim Erhitzen auf 100° C. verliert das Robinin nur 14,41 % H_2O.

Bei der Spaltung des bei 100° getrockneten Robinins hat Perkin 38,13, 38,19 und 37,92 % des bei 100° getrockneten Robigenins gefunden. Das bei 100° getrocknete Robinin besitzt, wie oben dargelegt ist, die Formel $C_{33}H_{40}O_{19} + \frac{1}{2}H_2O$ und liefert 38,18 % wasserfreies Robigenin: $C_{15}H_{10}O_6$. Die Perkin'schen Zahlen stimmen genau mit den von mir

berechneten überein, woraus wohl hervorgeht, daß Perkin sein Robigenin bei Temperaturen über 100° getrocknet hat. Da das Robigenin bei 100°, wie Perkin selbst angibt, noch ein Wassermolekül enthält, so müßte die Menge desselben: $C_{15}H_{10}O \cdot H_2O$: 40,58% betragen.

Ueber die Angaben, welche Perkin über die zuckerartigen Spaltungsprodukte des Robinins macht, s. S. 221.

Pharm.-chem. Institut Marburg und Charkow.

Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

---

64. Ueber das echte Tacamahac des Handels.

Von A. Tschirch und O. Saal.

(Eingegangen den 31. III. 1904.)

Zur Untersuchung benutzten wir ein von der Firma Siegfried in Zofingen bezogenes Harz. Obgleich es uns nicht gelang, über Stammpflanze und Herkunft dieses Produktes etwas zu erfahren, hielten wir es doch für angebracht, auch dieses Harz genauer zu studieren, da es offenbar den zweiten Typus der jetzt noch im Handel befindlichen Takamahakasorten darstellt. Es zeigt bei der mikroskopischen Betrachtung keine krystallinischen Bestandteile, stellt haselnußgroße gelbe bis gelbbräunliche Stücke dar, ist klar und durchsichtig, beim Kauen erweichend. Um es von den pflanzlichen Rückständen zu befreien, lösten wir es in Aether, filtrierten und erhielten so nach dem Abdestillieren des Aethers, ein reingelbes Harz Dasselbe schmolz bei 85—87° C.

Es war vollständig unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol, Toluol, Petroläther, Methylalkohol, Aceton und Schwefelkohlenstoff; die alkoholische Lösung reagierte schwach sauer.

Um das Harz in seine Komponenten zu zerlegen, verfuhren wir auch hier nach der bei Elemi angewandten Untersuchungsmethode.

Säure- und Verseifungszahlen des Harzes.

Säurezahl. a) direkt:

1 g Harz braucht 1,5 ccm $^n/_{10}$ KOH = 8,4 S.-Z. dir.

b) indirekt:

1 g Harz braucht 1,65 ccm $^n/_{10}$ KOH = 9,2 S.-Z. ind.

Verseifungszahl. a) kalt:

1 g Harz braucht 6,5 ccm $^n/_{10}$ KOH = 36,4 V.-Z. k.

b) heiß:

1 g Harz braucht 6,5 ccm $^n/_{10}$ KOH = 36,4 V.-Z. h.

Die Tacamahinsäure.

Durch Ausschütteln der ätherischen Harzlösung mit 1%iger Ammonkarbonatlösung, Fällen der Ausschüttelung mit HCl haltigem Wasser und Trocknen des Niederschlages erhielten wir eine Säure. Durch wiederholtes Lösen in Aether und Ausschütteln erhielten wir dieselbe rein weiß. Doch war es uns nicht möglich, dieselbe aus irgend einem Lösungsmittel zu krystallisieren. Auch konnten wir sie nicht mit Hilfe des Kalium- oder Bleisalzes trennen oder krystallisieren, nachdem wir sie aus ihren Salzlösungen durch HCl wieder in Freiheit gesetzt hatten. Die amorphe Säure war reinweiß, löslich in den gewöhnlichen Harzlösungsmitteln und zeigte einen Schmelzpunkt von 95° C. Optisch war sie inaktiv.

Die Elementaranalyse ergab:

1. 0,0866 g Säure gaben 0,2642 g CO_2 und 0,0900 g H_2O.
2. 0,1059 „ „ „ 0,3226 „ „ „ 0,1088 „ „

Demnach gefunden in Prozenten:			Berechnet für
1.	2.	Im Mittel	$C_{43}H_{72}O_2$:
C = 83,20	83,08	83,14	83,06
H = 11,54	11,41	11,47	11,60.

Bei der Titration braucht 1 g Säure 15,5 ccm $^n/_{10}$ KOH = 0,0605 K = **5,70 % K.** Die Formel $C_{43}H_{72}O_2$ verlangt für das Kaliumsalz $C_{43}H_{71}KO_2$: **5,91 % K.**

Cholesterin-Reaktionen:

1. Liebermann'sche Reaktion: Färbung rot, dunkelrot, braun.
2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform farblos, H_2SO_4 braunrot ohne Fluoreszenz.
3. Salkowski'sche Reaktion: Keine Tropfenfärbung des Chloroforms in der Porzellanschale.
4. Mach'sche Reaktion: Färbung des Rückstandes schmutzigrot bis dunkelgrün.
5. Hirschsohn'sche Reaktion: keine Färbung.

6. Tschugaeff'sche Reaktion: Die Flüssigkeit färbt sich rosarot und zeigt eosinartige Fluoreszenz. Auch nach zwei Stunden bleibt die Fluoreszenz bestehen, während sich die Flüssigkeit dunkler färbt.

Die Tacamaholsäure.

Nachdem die ätherische Harzlösung durch Ammonkarbonatlösung erschöpft war, erhielten wir durch Ausschütteln derselben mit 1%iger Sodalösung noch eine zweite Säure, die in ihren Eigenschaften nicht sehr von der vorhergehenden verschieden war. Der Schmelzpunkt lag bei 104—106° C.

Die Elementaranalyse ergab:

1. 0,0690 g Substanz gaben 0,1921 g CO_2 und 0,0648 g H_2O.
2. 0,0820 „ „ „ 0,2283 „ „ „ 0,0776 „ „

	Berechnet in Prozenten:			Berechnet für
	1.	2.	Im Mittel	$C_{15}H_{25}O_2$:
C =	75,79	75,94	75,86	75,94
H =	10,43	10,52	10,47	10,54.

Bei direkter Titration neutralisiert 1 g Säure 40,3 ccm $^n/_{10}$ KOH = 0,157 K = **13,54 % K.** Die Formel $C_{15}H_{25}O_2$ verlangt für das Kaliumsalz $C_{15}H_{24}KO_2$: **14,18 % K.**

Die Cholesterin-Reaktionen dieser Säure stimmen mit denen der vorigen überein.

Das Takoresen.

Nach Entfernung der Harzsäuren, des ätherischen Oeles und des Bitterstoffes aus der ätherischen Harzlösung, hinterblieb eine gelbbraun gefärbte, amorphe harzige Masse von Honigkonsistenz. Dieselbe war vollständig resistent gegen Alkalien, von denen sie selbst beim Durchleiten von Wasserdämpfen nicht angegriffen wurde. Sie war leicht löslich in Alkohol, Aether und den gewöhnlichen Harzlösungsmitteln. Um die Masse rein und in pulverisierbarem Zustande zu erhalten, lösten wir sie in Alkohol und gossen diese Lösung in H Cl haltiges Wasser ein. Es fiel ein schwach gelblich gefärbter flockiger Niederschlag, den wir nach dem Auswaschen und Trocknen wiederholt lösten und erneut ausfällten, bis wir ihn rein weiß und geruchlos erhielten. Nach vielen vergeblichen Krystallisationsversuchen gelang es uns mit Hilfe von verdünntem Alkohol (spec. Gew. 0,892), dieses Resen in ein α- und ein β-Takoresen zu zerlegen.

Das α-Takoresen war in diesem verdünnten Alkohol vollständig unlöslich und schmolz bei 93—95° C.

Die Elementaranalyse ergab:

1. 0,0606 g Substanz gaben 0,1850 g CO_2 und 0,0595 g H_2O.
2. 0,0756 „ „ „ 0,2318 „ „ „ 0,0750 „ „

	Berechnet in Prozenten:			Berechnet für
	1.	2.	Im Mittel	$C_{21}H_{33}O$:
C =	83,25	83,62	83,43	83,72
H =	10,90	11,35	11,12	10,96.

Das in verdünntem Alkohol lösliche β-Takoresen schmolz bei 82° C.

1. 0,0526 g Substanz gaben 0,1562 g CO_2 und 0,0530 g H_2O.
2. 0,1004 „ „ „ 0,2976 „ „ „ 0,1038 „ „

	Demnach gefunden in Prozenten:			Berechnet für
	1.	2.	Im Mittel	$C_{15}H_{25}O$:
C =	80,98	80,86	80,92	81,40
H =	11,40	11,49	11,44	11,31.

Tacamahaca-Gummi.

Bei der Lösung des Rohharzes in Aether hinterblieb ein ätherunlöslicher Teil, den wir, nachdem er auch mit Alkohol erschöpft war, mit Wasser auszogen. Es resultierte eine trübe schleimige Lösung, die leicht rotgelb gefärbt war. In Alkohol eingegossen, fiel ein schmutzig gelber bis braungelber Niederschlag, der getrocknet eine krümelige klebrige Masse darstellte, die auf dem Platinblech verbrannt einen an Caramel erinnernden Geruch wahrnehmen ließ und deren sonstige Reaktionen auf eine Gummiart hindeuteten. Um die Gummilösung klar zu erhalten, behandelten wir dieselbe mit Tierkohle. So gelang es uns nach wiederholtem, möglichst beschleunigtem Filtrieren, eine klare Lösung zu erzielen, die nur noch leicht gelblich gefärbt war. Durch häufiges Fällen des Gummis mit absolutem Alkohol erhielten wir denselben endlich als ein reinweißes Pulver, geruch- und geschmacklos. Es war in Wasser leicht löslich und hinterließ auf dem Platinblech eine weiße Asche von stark alkalischer Reaktion. Bei näherer Untersuchung konnten wir in der Asche Calcium, jedoch kein Magnesium nachweisen.

Von Reagentien, die wir auf eine 2%ige Lösung des Gummis einwirken ließen, zeigten nur die folgenden eine mehr oder minder beachtenswerte Reaktion:

Essigsaures Blei	milchige Trübung,
Bleiessig	starke Fällung,
Alkohol + Salzsäure	starke Fällung,
Eisenchlorid	flockige Abscheidung,
Fehling'sche Lösung in der Kälte:	Verdickung ohne Reduktion,

Boraxlösung . . . . . schwache Verdickung,
Oxalsaures Ammon . . . . . starke Trübung,
Eindampfen mit verdünnten Säuren: Zuckerbildung, Fehling'sche Lösung wird reduziert.

Da nach den Reaktionen und dem Aschenbefund eine dem arabischen Gummi ähnliche Kalkverbindung zu erwarten war, und wir gleichzeitig die Säure näher untersuchen wollten, machten wir eine Lösung von 2 g Gummi stark alkalisch, versetzten mit einer genügenden Menge Ammonoxalatlösung und stellten die Mischung über Nacht an einen warmen Ort. Die Kalkbestimmung führten wir dann weiter in bekannter Weise aus und erhielten bei der Wägung für Calciumoxyd den Wert 0,0802, für Calcium 0,057, entsprechend einem Prozentgehalt von 4,01 % CaO resp. 2,86 % Ca.

Einen Kontrollversuch verbanden wir mit der Aschenbestimmung. In 2 g Gummi hatten wir nach anhaltendem Glühen im Platintiegel einen Aschengehalt von 4,15 % festgestellt. Wir lösten diese Asche nunmehr in verdünnter Salzsäure, filtrierten und machten das verdünnte Filtrat schwach alkalisch, erwärmten fast bis zum Kochen und setzten unter Umrühren Ammonoxalatlösung in geringem Ueberschuß zu. Nach mehreren Stunden sammelten wir den Niederschlag und brachten ihn mit dem Filter feucht in einen gewogenen, unbedeckten Tiegel, um den Inhalt unter vorsichtigem Glühen in Oxyd überzuführen. Ueber dem Gebläse brachten wir den Inhalt zum konstanten Gewicht von 0,081 g. Die Berechnung ergab in zwei getrennten Proben: 4,06% CaO = 2,88% Ca und 4,10% CaO = 2,91% Ca.

Um nun die Säure des Gummi rein darzustellen, säuerten wir die Gummilösung mit HCl an und fällten diese Lösung durch Eingießen in starken Alkohol. So erhielten wir einen rein weißen flockigen Niederschlag, den wir durch wiederholtes Auflösen und erneutes Ausfällen reinigten. Nach dem Auswaschen mit absolutem Alkohol und Trocknen im Exsiccator an der Luftpumpe erhielten wir ein rein weißes, aschefreies Pulver, ohne Geruch und Geschmack. In Wasser quoll es nur noch gallertartig auf und löste sich erst vollkommen bei Zusatz von etwas Kali- oder Natronlauge.

Die Elementaranalyse der über H_2SO_4 getrockneten Substanz ergab:

1. 0,1420 g Substanz gaben 0,2316 g CO_2 und 0,0764 g H_2O.
2. 0,1210 „ „ „ 0,1972 „ „ „ 0,0669 „ „

Demnach gefunden in Prozenten:			Berechnet für
1.	2.	Im Mittel	$C_6H_{10}O_5$:
C = 44,51	44,47	44,49	44,40
H = 5,98	6,10	6,04	6,17.

Das ätherische Oel.

Bei der Destillation mit Wasserdampf erhielten wir etwa 3% eines gelben Oeles, dessen Geruch nur ganz entfernt an den der typischen Elemiharze, mehr an Kampher und Terpentin erinnerte. Die Hauptmenge des Oeles destillierte zwischen 170—175° als ein farbloses Oel über, während zwischen 175 und 210° der Rest des Oeles als dunkler gefärbter Anteil überging, dem ein etwas brenzlicher Geruch anhaftete. Beim Erwärmen des bei 170° übergehenden Anteiles mit konzentrierter H_2SO_4 färbte sich letztere rot.

Der Bitterstoff.

Sowohl das Filtrat der Säurefällungen, wie das über dem Harzkörper stehende Wasser bei der Oeldestillation zeigten eine intensive Gelbfärbung und einen bitteren Geschmack. Wir dampften deshalb nach Neutralisation der schwach salzsauren Lösung mit Na_2CO_3 die Lösungen ein. Die konzentrierte Lösung gab mit Eisenchlorid eine graugelbe, flockige Fällung, auf Zusatz von Bleiessig einen weißen Niederschlag, mit Gerbsäurelösung eine flockige Abscheidung. Beim weiteren Eindampfen schied der Bitterstoff sich als eine rotbraune, extraktartige Masse ab, die in Alkohol und Wasser vollkommen, in Aether nur wenig löslich war. Es gelang uns nicht, aus dieser Masse einen krystallinischen Körper zu erhalten. Die wässerige Lösung reduzierte Fehling'sche Lösung stark.

Quantitative Zusammensetzung:

In 100 Teilen der Droge waren enthalten:

1.	Gummi	3%
2.	Tacamahinsäure	½ „
3.	Tacamaholsäure	½ „
4.	Aetherisches Oel . . .	3 „
5.	α-Takoresen	50 „
	β-Takoresen	30 „
6.	Bitterstoff	½ „
7.	Verunreinigungen . . .	10 „

Das echte Tacamahac des Handels ist also durch einen sehr hohen Resengehalt und das Vorhandensein von Gummi charakterisiert.

Das Tacamahac gehört demnach nicht zur Elemigruppe. Es mag vorläufig in die Boswellia-Gruppe der Resenharze, Abteilung Burseraceenharze, eingereiht werden.

Anzeigen.

¼ Seite zum Preise von M 50.—; ½ Seite zum Preise von M 30.—; ¼ Seite zum Preise von M 20.—; ⅛ Seite zum Preise von M 10.—. Die Grundschrift ist Petit. Beilagegebühr für das Tausend der Auflage = z. Z. 4200 = M 10.—. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Signirapparat

allein. Erfindung des Pharmazeut.

J. Pospisil, Stefanau-Olmütz.

Unbezahlbar zum vorschriftsmässigen Signiren der Standgefässe, Schubladen, Preisnotiren etc. liefert schöne, dauerhafte Schilder in allen vorkommenden Grössen in schwarzer, rother und weisser Schrift. **Muster gratis.** Andere Signirapparate sind Nachahmungen. [3

Schweisshemmend
THEODOR HAHN'S
FLÜSSIGE FORMALINSEIFE
Fl. à 250 gr. Mk. 1.30 } durch die
" " 1000 " " 3.00 } Apotheken.
TH. HAHN & Co. Schwedt a. O.

[6

Extr. Filicis Ph. G. IV.

Frisch bereitet.

Dr. Weppen & Lüders,

Blankenburg a. Harz. [5

Nach § 52 der neuen Apotheken-Betriebsordnung muss in jeder homöopathischen Apotheke und in jeder ärztlichen homöopathischen Hausapotheke ein homöopathisches Arzneibuch vorhanden sein.

Wir empfehlen daher aufs Wärmste das vom **Deutschen Apotheker-Verein** herausgegebene

Deutsche homöopathische Arzneibuch

welches dem heutigen Standpunkte der Homöopathie und den Anschauungen der weitaus grössten Mehrheit der deutschen homöopathischen Aerzte entspricht und eine zuverlässige Grundlage für die Anfertigung, Prüfung und Bearbeitung homöopathischer Arzneien bietet.

Bestellungen sind an den

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins

Berlin C. 2, Neue Friedrichstr. 43

zu richten.

Preis eines dauerhaft gebundenen Exemplars (Halbfranz) 6 Mark bei Voreinsendung.

von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

sämmtlicher Gefässe u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch

Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefässe.

Specialität: Einrichtung v. Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franco. [4

Schröder & Krämer

HAMBURG

Ifflandstr. 34. Fernsprecher III. 331.

Import von Drogen. Fabrik pharm. Präparate.

Vorteilhafte Bezugsquelle für Fluidextrakte, Liquor cresoli saponat. hell, Kresomulgin, Oleum jecoris, Oleum olivarum, Styrax depuratus, Tincturen, Unguentum paraffini D. A., Vaselina flava american., sowie für ausländische Drogen in allen Bearbeitungsformen.

Alles vorschriftsmässig und revisionsfähig.

Chemische Fabrik von Heyden Radebeul-Dresden.

Originalprodukte „HEYDEN"

von uns in die Medizin eingeführt:

Salicylsäure, salicylsaures Natrium, Salol, Creosotal, Duotal, Xeroform, Orphol, Acoin, Collargolum, Itrol, Solveol etc.

Neu: **Salocreol,**

zur äußerlichen Behandlung rheumatischer Erkrankungen und skrofulöser Drüsenanschwellungen.

Neu: **Gebrauchsfertige Nährklistiere**

nach Prof. Dr. Schmidt.

Neu: **Calodal,**

Eiweißpräparat zur subkutanen und rektalen Ernährung, sowie per os.

Wir liefern in bester Qualität **Acetylsalicylsäure** in Substanz und als leicht zerfallende Tabletten,

Guajacol, cryst. und liquid., **salicylsaures Wismut, Benzonaphtol, Betol, Phenacetin, Lactophenin, Hexamethylentetramin, Diacetylmorphinum hydrochlor., Kalium sulfoguaiacolicum** etc.

Verkauf durch den Gross-Drogenhandel.

Chemische Fabrik Cotta

E. HEUER

COTTA-DRESDEN

empfiehlt als zuverlässigste Anaesthetica

Aether pro narcosi
Chloroform. puriss.

Marke E. H.

Zu beziehen durch die Medizinal-Drogenhäuser.

Druck von Denter & Nicolas, Berlin C., Neue Friedrichstrasse 43.

ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und **H. Beckurts**

Band 242. Heft 6.

BERLIN.
Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.
1904.

Ausgegeben den 11. August 1904.

INHALT.

Seite

B. Molle und **H. Kleist**, Veronal 401

G. Kassner, Ueber Selbstreinigung einer eisenhaltigen Manganlösung 407

E. Schmidt, Ueber die Lupinenalkaloide 409

G. F. Bergh, Ueber die Alkaloide der perennierenden Lupine . 416

A. Segin, Ueber den Nachweis von Kokosfett in Butter . . . 441

E. Rupp und **A. Bergdolt**, Ueber eine titrimetrische Bestimmung der Erdalkalimetalle 450

C. Hartwich und **M. Winckel**, Ueber das Vorkommen von Phloroglucin in Pflanzen 462

A. Rosenstiehl, Ueber die Gegenwart von Lecithin im Weine . 475

A. Partheil und **J. A. Rose**, Die gewichtsanalytische Bestimmung der Borsäure durch Perforation mit Aether 478

Eingegangene Beiträge.

F. Kraft, Ueber das Filmaron, die anthelmintisch wirkende Substanz des Filixextraktes.

C. Mannich, Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Phloroglucintrimethyläther.

M. Scholtz und **P. Pawlicki**, Die Halogenalkyladditionsprodukte des Sparteïns.

(Geschlossen den 3. VIII. 1904.)

Diese Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften (in der Regel monatlich einmal) in einem jährlichen Umfange von 40 bis 50 Bogen. Ladenpreis für den Jahrgang Mk. 12,– .

Alle Beiträge für das „**Archiv**“ sind an die

Archiv-Redaktion

Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. *E. Schmidt* in Marburg (Hessen) oder Herrn Geh. Med.-Rat Professor Dr. *H. Beckurts* in Braunschweig, alle die Anzeigen u. s. w., überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an den

Deutschen Apotheker-Verein

Berlin C. 2, Neue Friedrichstr. 43

einzusenden.

Anzeigen.

1/1 Seite zum Preise von M 50.—; 1/2 Seite zum Preise von M 30.—; 1/4 Seite zum Preise von M 20.—; 1/8 Seite zum Preise von M 10.—. Die Grundschrift ist Petit. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 4200 — M 10.—. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv“ entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut
der Universität Berlin.
Mitgeteilt von H. Thoms.

Aus der Abteilung für die Untersuchung von Arzneimitteln, Spezialitäten und Geheimmitteln.

Veronal.

Von Dr. phil. B. Molle und Dr. med. H. Kleist.

(Eingegangen den 2. VI. 1904.)

A. Chemischer Teil.

Von Dr. phil. B. Molle.

Mit dem Namen Veronal belegen E. Fischer und J. v. Mering den von ihnen dargestellten und untersuchten Diäthylmalonylharnstoff:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CO-HN \\ CO-HN \end{matrix}\!\!>\!CO.$$

Das Veronal wird durch Kondensation von Harnstoff und Diäthylmalonsäureester dargestellt. Während über die physiologischen Wirkungen des Veronals in der verhältnismäßig kurzen Zeit seines Bekanntseins bereits eine größere Zahl von Arbeiten publiziert wurde, ist über sein chemisches Verhalten und seine chemische Erkennung bis jetzt außer den wenigen Angaben in der Therapie der Gegenwart 1903, Heft 3 und einer aus der jüngsten Zeit stammenden Reaktion mit Quecksilbersulfat (Denigès Reagens) von M. P. Lemaire (Bulletin des travaux de la Société de Pharmacie de Bordeaux, Jahrgang 44, Februar 1904, S. 37) nur wenig bekannt geworden.

Veronal stellt ein weißes, schwach bitter schmeckendes bei 191° (korr.) schmelzendes Krystallpulver dar, das sich 1:145 in Wasser von 20° löst, während sein Lösungsverhältnis bei Siedetemperatur 1:12 beträgt.

Den gebräuchlichen Lösungsmitteln gegenüber, welche sämtlich Veronal aufnehmen, verhält es sich folgendermaßen:

Es löst sich leicht in Aether, Aceton, Essigäther, warmem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig, Ligroin, Benzin, Amylalkohol, noch schwerer in trockenem Petroläther und warmem Anilin, ziemlich schwer in warmem Benzol. Ebenso wird es scheinbar ohne jede Veränderung von kalter konzentrierter Schwefelsäure gelöst, auch von kalter Natriumkarbonat-

und kalter Aetzkalilösung wird es ohne Zersetzung in ziemlich erheblicher Menge aufgenommen, indem lose salzartige Verbindungen gebildet werden, die wasserlöslicher sind als das Veronal selbst. Es wurde versucht auf dem Wege der Spaltung ein Erkennungsmerkmal zu finden, was auch gelang. Denn bei längerem Erwärmen einer Natriumkarbonat enthaltenden Lösung von Veronal entwickelt sich zunächst Kohlensäure und dann Ammoniak. Wendet man statt des Natriumkarbonats Aetzalkali an, so tritt, sowohl in wässeriger wie alkoholischer Lösung, nur Ammoniak auf, die gebundene Kohlensäure erkennt man dann beim Ansäuern. Ebenso entweicht Ammoniak, wenn man eine kleine Menge Veronal mit etwa der 10fachen Menge trockenem Aetzalkali im Reagensrohr schmilzt.

Führt man den letzteren Versuch in etwas größerem Maßstabe durch, etwa mit 5,0 g und 50—60 g Aetzkali, indem man vorsichtig in das geschmolzene Kali kleine Mengen Veronal einträgt und bis zum ruhigen gleichmäßigen Fließen erhitzt, so gelingt es, beim Aufarbeiten der erkalteten Schmelze nach dem Ansäuern und Ausäthern Diäthylessigsäure zu isolieren, die an ihrem, an ranzige Butter erinnernden, etwas stechenden Geruche, der schlechten Mischbarkeit mit Wasser und dem aus alkoholisch-wässeriger Lösung leicht erhältlichen Silbersalze erkannt werden kann. Die Silberanalysen des auf diese Weise dargestellten Salzes ergaben folgende Zahlen:

a) 0,0584 g Substanz lieferten 0,0284 Ag, entsprechend 48,63% Ag.

b) 0,0832 g Substanz lieferten 0,0404 Ag, entsprechend 48,56% Ag.

Berechnet für diäthylessigsaures Silber $(C_2H_5)_2CH \cdot COO\,Ag$: 48,10% Ag.

Obige Reaktion verläuft wie folgt:

$$(C_2H_5)_2C{<}\begin{matrix}CO-HN\\CO-HN\end{matrix}{>}CO + 5\,KOH = (C_2H_5)_2CHCOOK + 2\,CO_3K_2 + 2\,NH_3,$$

wobei intermediär die Bildung von diäthylmalonsaurem Kalium angenommen werden kann. Dieses spaltet bei der hohen Temperatur CO_2 ab und bildet so das diäthylessigsaure Kalium.

Auch der abgespaltene Harnstoff kann bei dieser Temperatur nicht bestehen und zerfällt in Kohlendioxyd und Ammoniak.

Da Versuche, das Veronal glatt in Diäthylmalonsäure und Harnstoff zu spalten, keine brauchbaren Resultate ergaben, wurden Oxydationsversuche mit Salpetersäure, Chromsäure, Kaliumdichromat und Schwefelsäure, salpetriger Säure und anderen Oxydationsmitteln angestellt. Aber auch hierbei ließ sich eine charakteristische, in der Praxis verwertbare und leicht auszuführende Erkennungsreaktion nicht ermitteln. Ließ man Bromlauge auf Veronal bei gelinder Wärme

einige Zeit einwirken, so konnte eine schwache Blasenentwickelung, herrührend von Stickstoff, festgestellt werden. Dieser Reaktion kann man jedoch, besonders wenn das Material nicht absolut rein ist, wie das z. B. in forensischen Fällen leicht vorkommen kann, keine besondere Beweiskraft beimessen. Anders verhält es sich mit der folgenden, die von dem einen von uns schon Anfang Februar unabhängig von der oben angegebenen Lemaire'schen Reaktion mit Denigès Reagens aufgefunden wurde.

Gibt man zu etwa 1—2 ccm einer möglichst gesättigten kalten Veronallösung zwei Tropfen Salpetersäure und dann tropfenweise Millon'sches Reagens (eine Lösung von Merkurinitrat) hinzu, so entsteht eine weiße gallertige Fällung. Ein Ueberschuß an Fällungsmittel ist zu vermeiden, da sich sonst der Niederschlag wieder löst. Aus der Fällung läßt sich das Veronal wieder leicht vollkommen rein zurückgewinnen.

Diese Reaktion mit Millon's — neben der mit Denigès — Reagens und die Eigenschaft des Veronals, in prachtvollen farblosen harten Nadeln zu sublimieren, sowie die Ermittelung seines Schmelzpunktes dürften geeignet sein, das Veronal mit Sicherheit zu erkennen Um Veronal im Harn, in welchen es den Untersuchungen von Dr. Kleist zufolge (s. die nachstehende Arbeit!) unverändert übergeht, nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen, wurde ein besonderes Verfahren ausgearbeitet.

Der zu untersuchende Harn wird mit Bleiacetatlösung versetzt, bis keine Fällung mehr erfolgt, der Niederschlag abfiltriert und gut ausgewaschen. Das Filtrat sättigt man mit Schwefelwasserstoff, trennt vom Bleisulfid, wäscht abermals gut aus und verjagt aus dem Filtrat den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Hindurchsaugen von Luft. Nun erhitzt man die auf das doppelte Volum mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mit guter Tierkohle, filtriert, wäscht mit heißem destillierten Wasser gut aus und dunstet auf dem Wasserbade auf ein kleines Volum ein. Die erkaltete Flüssigkeit sättigt man mit Kochsalz und schüttelt dreimal mit Aether aus. Nach dem Verdunsten des Aethers wird zur Entfernung der geringen Mengen mit ausgezogener Essigsäure im Vakuumexsiccator getrocknet.

Ein Reinigen konzentrierterer wässeriger Lösungen mit Tierkohle hat sich für quantitative Bestimmungen als nicht geeignet erwiesen, da hierdurch nicht unerhebliche Verluste entstehen.

Das nach vorstehender Methode aus dem Harn abgeschiedene Veronal erweist sich als hinreichend rein. Man erhält von dem im Harn gelösten Veronal über 90% wieder.

1. Aus 100 ccm Harn, der in 250 ccm 0,1 g Veronal enthielt wurden 0,0370 g = 92,5% nach dreimaligem Ausschütteln mit je 25 ccm Aether wiedergewonnen.

2. Aus 100 ccm Harn, der in 250 ccm 0,25 g Veronal enthielt, wurden auf gleiche Weise 0,0934 g = 93,4% Veronal erhalten.

Bei Versuchen, die ohne Verwendung von Tierkohle nach obiger Methode ausgeführt wurden, waren die folgenden Resultate erhalten worden:

3. Aus 100 ccm Harn, der in 250 ccm 0,1 g Veronal enthielt, wurden 0,049 g, in einem zweiten Falle 0,050 g Veronal wiedergewonnen.

4. Aus 100 ccm Harn, der in 250 ccm 0,25 g Veronal enthielt, wurden auf gleiche Weise 0,111 g Veronal erhalten.

Der Rückstand war indes schwach gelb gefärbt und der Schmelzpunkt des Rückstandes 3—4° niedriger als der des Veronals. Ein vorheriges Reinigen durch Tierkohle, wie es vorstehend beschrieben ist, erweist sich daher als notwendig.

Inzwischen haben E. Fischer und J. v. Mering[1]) über eine quantitative Bestimmung von Veronal im Harn berichtet.

Die genannten Autoren verfahren in der Weise, daß der Veronal enthaltende Harn unter vermindertem Drucke bei 20—30 mm auf etwa $^1/_{15}$ seines ursprünglichen Volumens eingedampft und der Rückstand durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether vom Veronal befreit wird.

Hierbei entsteht eine Emulsion, welche durch starkes Zentrifugieren getrennt werden kann.

Der gefärbte Aetherrückstand wird dann in heißem Wasser gelöst, mit Tierkohle $^1/_2$ Stunde lang gekocht, heiß filtriert und auf 0° abgekühlt. Auf diese Weise wurden 89% des angewendeten Veronals wiedergewonnen. Der praktischen Verwertung dieser Methode stellen sich nun einige erhebliche Schwierigkeiten in den Weg, insofern man nicht immer in der Lage ist, ein Abdampfen unter vermindertem Drucke vorzunehmen und auch ein Zentrifugieren größerer Mengen emulgierten Aethers nur in wenigen Laboratorien ausgeführt werden kann.

Da meine oben beschriebene Methode gleich gute Resultate liefert, wie die Fischer-Mering'sche, so kann jene daher gleichfalls zur Ausführung empfohlen werden.

Für die Aufnahme des Veronals in das Arzneibuch würde sich folgende Fassung empfehlen:

---

[1]) Therapie der Gegenwart 1904, Heft 4, S. 145.

Veronalum.

Diäthylmalonylharnstoff: $\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CO-NH\\CO-NH\end{matrix}\!>\!Co.$

Weißes, schwach bitter schmeckendes Krystallpulver. Schmelzpunkt 191°. Ohne Rückstand sublimierbar, bez. hierbei nur einen schwachen Anflug von Kohle hinterlassend. Löslich in ungefähr 145 Teilen Wasser von 20°, in ungefähr 12 Teilen siedendem Wasser. Leicht löslich in Aether, Aceton, Essigäther, warmem Alkohol, schwerer löslich in Chloroform, Eisessig, Benzin, Amylalkohol.

Die gesättigte wässerige Lösung gibt nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf Zusatz von Millon's Reagens eine weiße gallertartige Fällung.

Beim Eintragen von 0,2 g Veronal in schmelzendes Aetzkali entwickelt sich Ammoniak; beim Ansäuern der erkalteten Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure entweicht Kohlendioxyd, und Geruch nach Fettsäure tritt auf.

Vorsichtig aufzubewahren!

B. Physiologischer Teil.

Von Dr. med. H. Kleist.

Die Wirkung des Veronals wurde festgestellt an Fröschen, Hunden, Kaninchen, Bakterien und auf Blut. Der eingehende Bericht über diese Arbeit wird in der „Therapie der Gegenwart" erscheinen. Im folgenden mögen die Ergebnisse der physiologischen Prüfung des Veronals kurz mitgeteilt sein.

Bakterizide Eigenschaften kommen dem Veronal nicht zu. Das Wachstum des *Bacillus pyocyaneus, Staphylococcus aureus, B. prodigiosus, B. subtilis* und *B. acidi lactis* wurde bei einer Konzentration von 0,45 % Veronal in Peptonwasser nicht gehemmt.

Auch auf Blutfarbstoff und Blutkörperchen wirkt eine neutralisierte Auflösung von Veronal in physiologischer Kochsalzlösung in einer Konzentration von 1%, 10 ccm auf 10 ccm Blutlösung, nicht ein.

Bei Fröschen *(Rana esculenta)* wird das Zentralnervensystem nach Veronalgaben gelähmt, und zwar wird zuerst das Gehirn angegriffen, erst später das Rückenmark. Ein Einfluß auf das periphere Nervensystem und auf die Muskulatur läßt sich nicht nachweisen. Dem Strychnin kommt bei einer Veronallähmung antidotarische Wirkung nicht zu. Ebenso wie beim Warmblüter beträgt beim Frosch die letale Dosis 1 g pro Kilo.

Um beim Warmblüter eine schnelle und intensive Wirkung zu erhalten, muß das Veronal in Lösung eingeführt werden. In Substanz

gegeben, wird es zwar durch die Alkalescens des Darmes auch bald gelöst und resorbiert, doch ist die Wirkung schwächer. In Substanz subkutan appliziert ist die Wirkung wegen der Tage in Anspruch nehmenden Resorption nur sehr schwach.

Veronal, in Lösung direkt in die Blutbahn eingeführt, läßt sich schon nach 40 Minuten im Urin nachweisen. Trotz dieses schnellen Einsetzens der Ausscheidung vermag jedoch der Organismus sich der ganzen Masse der eingeführten Substanz erst in einigen Tagen zu entledigen; und damit wird die verhältnismäßig lange Dauer der Wirkung verständlich.

Während sich das Mittel in kleinen Dosen als vorzügliches und relativ unschädliches Hypnotikum erweist, führen große Dosen Vergiftungserscheinungen herbei. Die Temperatur fällt beträchtlich herab (bis zu 3° beobachtet), die Hautgefäße kontrahieren sich und die dadurch bedingte Abkühlung der Haut ruft Schüttelfröste hervor. Nach dem Erwachen besteht augenscheinlich starkes Unlustgefühl. Spuren von Eiweiß finden sich im Urin zuweilen. Bei chronischer Vergiftung eines im Wachstum begriffenen jungen Hundes ließ sich eine Gewichtszunahme von 95 g innerhalb von 10 Tagen feststellen.

Wie Versuche an einer überlebenden Niere lehrten, werden die Nierengefäße durch Veronal erweitert, Entzündungen oder degenerative Prozesse aber vermag das Veronal weder in der Niere noch in der Leber selbst bei chronischer Vergiftung zu erzeugen.

Auf Grund dieser Untersuchungen muß das Veronal in kleinen Dosen als ein relativ unschädliches und deswegen wie auch wegen der Promptheit und der Dauer der Wirkung, der leichten Löslichkeit und Resorbierbarkeit und schließlich wegen seiner fast völligen Geschmacklosigkeit als ein vorzügliches Schlafmittel anerkannt werden. Nur große Dosen bergen Gefahren in sich. Als Antipyretikum dürfte es niemals Verwendung finden, da die Temperaturerniedrigung in kleinen Dosen zu gering ist. Immerhin ist es aber wegen seiner Eiweiß sparenden Wirkung bei fieberhaften Zuständen und zehrenden Krankheiten anderen bekannten Schlafmitteln vorzuziehen. Einer nach Veronalgebrauch auftretenden Polyurie wäre keine große Bedeutung beizumessen. Ob jedoch akute und chronische Nephritiden einen Veronalgebrauch kontraindizieren, müssen Versuche am Krankenbett lehren.

Mitteilungen aus der pharmazeutischen Abteilung
des chemischen Instituts der Königlichen Universität
Münster i. W.

Ueber Selbstreinigung einer eisenhaltigen Manganlösung.

Von Georg Kaßner.

(Eingegangen den 2. VI. 1904.)

In einer konzentrierten Lösung von Mangansulfat, welche zu einer physikalisch-chemischen Untersuchung dienen sollte und mir von Herrn Prof. Heydweiller zum Zwecke der Prüfung auf chemische Reinheit übergeben worden war, hatte ich die Gegenwart geringer Mengen von Eisen festgestellt.

Die quantitative Bestimmung des Eisens als Fe_2O_3 ergab in der Lösung den Betrag von 0,006%, oder im festen wasserfreien Salz ($MnSO_4$) den von 0,0162% Fe_2O_3. Zur Trennung des Eisens von Mangan war die Methode der Fällung mittelst einer konzentrierten Lösung von essigsaurem Natron gewählt worden, durch welches bekanntlich beim Kochen sämtliches Eisen als basisch essigsaures Salz niedergeschlagen wird, während das Mangan in Lösung bleibt.

Der erhaltene geringfügige Niederschlag war nach dem Lösen in verdünnter Salzsäure noch ein zweites Mal mit Natriumacetat gefällt worden, ehe seine Lösung mit Ammoniak versetzt und das so gebildete Eisenhydroxyd auf aschefreiem Filter gesammelt, getrocknet und geglüht wurde. So wurden dann obige Zahlen erhalten.

Ein Rest der ursprünglichen eisenhaltigen Manganlösung war nun einige Tage in lose mit Filtrierpapier bedecktem Becherglase stehen geblieben, da ich aus ihm durch freiwillige langsame Verdunstung des Wassers einige hübsche Krystalle zu erhalten gedachte und sehen wollte, ob letztere gleichfalls eisenhaltig sein würden. Es sei bemerkt, daß die mir übergebene Lösung des Mangansulfats ursprünglich 36,95% $MnSO_4$ enthielt und neutrale Reaktion zeigte.

Da beobachtete ich nach einiger Zeit eine geringe Trübung und Verfärbung der vorher amethystfarbenen Lösung ins Bräunliche. Ich brachte daher die bereits gebildeten Krystalle durch Zusatz von Wasser wieder in Lösung und filtrierte die Flüssigkeit durch ein angenetzte Filter.

Auf letzterem blieb eine geringe Menge eines bräunlichen Niederschlages, welcher nach der Farbe zu urteilen zumeist aus Manganoxyden zu bestehen schien.

Bei der Untersuchung dieses Niederschlages, welcher zu diesem Zwecke mit Salzsäure aufgenommen wurde, zeigte es sich, daß in ihm beträchtliche Mengen Eisen enthalten waren. Die filtrierte klare Lösung des Mangansalzes wurde gleichfalls geprüft, nachdem zuvor mit Salpetersäure gekocht war, um etwa noch vorhandenes Eisenoxydulsalz zu oxydieren. Zu meiner Ueberraschung ergab sich aber jetzt völlige Abwesenheit von Eisen in der Lösung.

Dieselbe blieb zunächst auch völlig klar und von reiner Amethystfarbe und lieferte prächtige Krystalle von Mangansulfat.

Somit war durch bloßes Stehenlassen der unreinen eisenhaltigen Manganlösung an der Luft eine totale Befreiung vom Eisengehalt erfolgt.

Ich nehme nun keinen Anstand, diese Selbstreinigung auf die Wirkung katalytischer Kräfte zurückzuführen. Hiernach wäre durch das Mangan, dessen Ionen bekanntlich Neigung zur höheren Oxydation besitzen, Sauerstoff aus der Luft an das an und für sich auch schon leicht oxydierbare Eisensalz übertragen und dasselbe dadurch quantitativ in eine Oxydverbindung übergeführt worden.

Der Umstand, daß die fragliche Manganlösung keine überschüssige Säure enthielt, sondern völlig neutral reagierte, kam der Abscheidung des Eisens zu Hilfe, denn letzteres konnte dadurch ein unlösliches basisches Salz bilden, etwa der Formel $Fe_2O(SO_4)_2$ entsprechend. Daß der Niederschlag aber nicht rein rostfarben, sondern mehr bräunlich war, deutete auf Beimengung ebenfalls abgeschiedener Manganoxyde hin. Es war leider verabsäumt worden, darauf besonders zu prüfen.

Obige Beobachtung läßt sich meines Erachtens für die Praxis benutzen und zwar zur Reinigung der Sulfate des Mangans von einem etwaigen Gehalt an Eisen, sofern nur letzteres in Oxydulform vorhanden ist. Zu diesem Zwecke werden die Laugen zunächst genau neutralisiert, worauf man sie an der Luft stehen läßt oder Luft in dieselben hineinbläst.

Eisen, welches in Oxydform in den Laugen vorhanden ist, müßte vorher in Oxydulsalz übergeführt werden. Durch die dann eintretende Oxydation wird das Eisen als basisches Oxydsalz gefällt. Man läßt solange stehen, als noch Eisen in einer abfiltrierten Probe nachweisbar ist. Alsdann wird die Lauge filtriert und das eisenfreie Filtrat weiter verwendet oder zur Krystallisation gebracht.

Offenbar bewirkt das Mangan die raschere Uebertragung des Luftsauerstoffes auf das Eisenoxydulsalz, sodaß letzteres in Gegenwart

von Mangan in kürzerer Zeit zur Oxydation gelangt als für sich allein Für eine solche katalytische und oxydationsbeschleunigende Wirkung des Mangans sind übrigens auch von anderen Forschern mancherlei Belüge erbracht worden.

In jüngster Zeit hat Trillat gezeigt, daß Mangansalze bei Gegenwart eines Kolloids (Gelatine, Gummi arabicum) die Rolle einer Oxydase übernehmen können, und daß z. B. durch die hierdurch bewirkte Uebertragung des Luftsauerstoffes Hydrochinon zu Chinon oxydiert wird. Trillat's Befunde wurden von Aug. Lumière, L. Lumière und J. Chevrottier[1]) bestätigt.

Für die totale Ausfällung des Eisens aus Manganlösungen durch Lufteinwirkung ist vielleicht auch die Konzentration der Flüssigkeit von Bedeutung. In dem von mir beobachteten Falle lag allerdings eine fast gesättigte Lösung vor.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

172. Ueber die Lupinenalkaloide.

Von Ernst Schmidt.

(Eingegangen den 15. II. 1904.)

Bei der Untersuchung der in den Samen der verschiedenen Lupinensorten enthaltenen Alkaloide, welche ich im Verein mit Davis, Gerhard, Berend und Callsen in den letzten Jahren ausführte, hatte sich ergeben, daß die Alkaloide der Samen von *Lupinus perennis* im wesentlichen aus Rechts-Lupanin bestehen. Die chemische Natur der Alkaloide dieser Samen scheint jedoch nicht immer die gleiche zu sein, trotzdem die morphologische Beschaffenheit der Handelsware und der daraus gezogenen Pflanzen direkt eine Verschiedenheit nicht erkennen lassen. So enthielten z. B. die von Gerhard 1896 untersuchten Samen von *Lupinus perennis*, neben viel Rechts-Lupanin, noch kleine Mengen von anderen Alkaloiden. Dagegen konnte Callsen zwei Jahre später aus Lupinensamen, die aus der gleichen Bezugsquelle stammten und sich äußerlich von den früher verarbeiteten nicht unterschieden, nur Rechts-Lupanin isolieren. Erst in der jüngsten Zeit ist es bei den weiteren Untersuchungen, welche Herr G. Fr. Bergh auf meine Veranlassung über das Rechts-Lupanin ausführte, wieder

[1]) Compt. rend. de l'Acad. des sciences 138, 652.

gelungen, diesen Nebenalkaloiden von neuem zu begegnen. Herr Bergh konnte aus den Samen von *Lupinus perennis*, außer viel Rechts-Lupanin: $C_{15}H_{24}N_2O$, eine nicht unbeträchtliche Menge einer neuen, dem Rechts-Lupanin sehr ähnlichen Base isolieren. Letztere hat sich bei näherer Prüfung als Oxylupanin: $C_{15}H_{24}N_2O_2$, herausgestellt (siehe nachstehende Abhandlung).

Bei dieser Gelegenheit habe ich Herrn Bergh veranlaßt, auch das Lupinin, welches in dem Samen der gelben und der schwarzen Lupine enthalten ist, einer nochmaligen Prüfung zu unterziehen. Die Analysen, welche seinerzeit L. Berend von diesem prächtig krystallisierenden Alkaloide ausführte, ergaben im Mittel von sieben Bestimmungen Werte, die mit denen, die früher Baumert erhalten hatte, derartig übereinstimmten, daß damals zunächst keine Veranlassung vorlag, eine andere Formel, als die von diesem Forscher acceptierte: $C_{21}H_{40}N_2O_2$, in Aussicht zu nehmen:

Gefunden im Mittel (Berend):	Berechnet für $C_{21}H_{40}N_2O_2$:
C 71,29	71,49
H 11,47	11,46.

Allerdings war damals aus äußeren Gründen unterblieben, die Molekulargröße des Lupinins nach dem kryoskopischen Verfahren von Raoult oder der Siedepunktsmethode von Beckmann zu ermitteln, um auch hierdurch jene Formel zu bestätigen. Als später von Willstätter und Fourneau[1]) diese Bestimmungen zur Ausführung gelangten, fanden diese Forscher, denen ich die weitere Untersuchung des Lupinins auf ihren Wunsch überlassen hatte, einen Wert, welcher nur mit der halbierten Formel im Einklang stand. Willstätter und Fourneau leiteten sowohl hieraus, als auch aus dem Gesamtverhalten des Lupinins für diese Base die Formel $C_{10}H_{19}NO$ ab.

Obschon durch diese Untersuchungen von Willstätter und Fourneau die Zusammensetzung und der chemische Charakter des Lupinins einwandfrei festgestellt war, interessierte es mich doch, diese Angaben auch aus eigener Anschauung zu bestätigen, um auf Grund dieser Beobachtungen die frühere Formel selbst zu berichtigen. Ich habe daher, nachdem ich selbst eine Molekulargrößebestimmung von dem Lupinin nach dem Verfahren von Raoult in Benzollösung ausgeführt hatte:

Gefunden M = 172,

Herrn Bergh veranlaßt, das in etwas erweitertem Umfange nachzutragen, was s. Z. von Berend versäumt war, die Molekulargrößebestimmung nach Beckmann.

[1]) Dieses Archiv 1902, 335.

Die Analysen, welche Herr Bergh zur Konstatierung der Reinheit von dem angewendeten Lupinin ausführte, stehen in ihren Resultaten im Einklang mit denen, die von Baumert, Berend und von Willstätter und Fourneau erzielt wurden; dieselben stimmen ebenso gut zu der alten Baumert'schen Formel: $C_{21}H_{40}N_2O_2$, als auch zu der neuen, von Willstätter und Fourneau sicher gestellten: $C_{10}H_{19}NO$. Es wurde im Mittel gefunden:

Bergh:	Willstätter und Fourneau:
C 71,03	71,13
H 11,50	11,58.

Berechnet für $C_{21}H_{40}N_2O_2$:	$C_{10}H_{19}NO$:
C 71,49	70,91
H 11,46	11,34.

Ich lasse die bezüglichen Beobachtungen, welche Herr Bergh im hiesigen Institut machte, hier folgen:

Lupinin.

Von Dr. G. Fr. Bergh[1]).

Das Ausgangsmaterial für die nachstehenden Untersuchungen bildete ein von E. Merck in Darmstadt bezogenes „*Lupininum purissimum*". Ein Teil dieses Alkaloids wurde aus siedendem Petroleumäther umkrystallisiert, woraus es sich in langen, seideglänzenden Nadeln von rein weißer Farbe ausschied. Nach dem Pressen zwischen Fließpapier und Trocknen im Exsiccator schmolz dieses Lupinin bei 68—69° C. Ein anderer Teil des Alkaloids wurde aus Aceton umkrystallisiert, dem Lösungsmittel, welches hauptsächlich von Willstätter und Fourneau angewendet wurde, um die Base in reiner Form zu erhalten. Ich gebe jedoch dem von Berend zu diesem Zwecke verwendeten Petroleumäther den Vorzug, da ich mit Hilfe dessen das Alkaloid schon nach ein bis zwei Umkrystallisationen vollständig rein erhielt, wogegen bei Anwendung von Aceton ein häufiger wiederholtes Umkrystallisieren erforderlich war. Die durch Umkrystallisation aus Aceton gereinigte Base schmolz, nach dem Trocknen im Exsiccator, ebenfalls bei 68—69° C.

1. 0,2393 g aus Petroleumäther krystallisiertes Lupinin lieferten 0,625 g CO_2 und 0,2466 g H_2O.

2. 0,238 g lieferten 0,6202 g CO_2 und 0,246 g H_2O.

3. 0,2414 g aus Aceton umkrystallisiertes Lupinin lieferten 0,6267 g CO_2 und 0,2458 g H_2O.

4. 0,2458 g lieferten 0,6399 g CO_2 und 0,2517 g H_2O.

[1]) Inaug.-Dissert. Marburg 1903.

5. 0,2398 g aus Petroleumäther umkrystallisiertes Lupinin ergab 17,1 ccm N bei 21° und 762 mm Druck.

	Gefunden:				
	1.	2.	3.	4.	5.
C	71,23	71,07	70,81	70,00	—
H	11,55	11,58	11,41	11,48	—
N	—	—	—	—	8,11.

Zu den Molekulargrößebestimmungen diente Lupinin, welches aus Petroleumäther umkrystallisiert und dann im Exsiccator getrocknet worden war.

1. 0,7266 g in 15,87 g Benzol gelöst verursachten nach Raoult eine Depression von 1,245°; M = 182.

Willstätter und Fourneau fanden: M = 144, 166, 164.

2. 0,7426 g in 67,6 g wasserfreien Aethers gelöst, verursachten nach Beckmann eine Siedepunktserhöhung von 0,145°.

3. 1,7487 g in 67,6 g Aether gelöst: 0,325° Elevation.

4. 2,2336 „ „ 67,6 „ „ „ : 0,425° „

	Berechnet für		Gefunden:			
	$C_{21}H_{40}N_2O_2$:	$C_{10}H_{19}NO$:	1.	2.	3.	4.
M	352,5	169,2	182	159	167	163.

Lupinidin.

Die Richtigkeit der Formel $C_8H_{15}N$, welche von Baumert für dieses flüssige, neben Lupinin, in den Samen der gelben und der schwarzen Lupine vorkommende Alkaloid aufgestellt und später von Berend und Gerhard analytisch bestätigt wurde, ist von Willstätter ebenfalls bezweifelt worden. Da mir von den Salzen dieser leicht veränderlichen Base noch mehrere Gramm zur Verfügung standen (aus den Samen der gelben Lupine dargestellt), so habe ich zu meiner Belehrung dieses Material, mit Unterstützung von Herrn Dr. R. Gaze, ebenfalls einer Prüfung unterzogen.

Lupinidinsulfat. Weißes, körnig-krystallinisches, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver von saurer Reaktion. Dasselbe verlor im Wassertrockenschranke nichts an Gewicht. Die Analyse ergab:

0,197 g lieferten 0,207 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{15}N$, H_2SO_4:
H_2SO_4 44,16	43,95.

Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol lieferte dieses Sulfat folgende Werte:

0,3536 g ergaben 0,3825 g $BaSO_4$ = 45,49% H_2SO_4.

Bei einer weiteren Umkrystallisation, die scheinbar unter denselben Bedingungen erfolgte, wie die bereits erwähnte, resultierte

ein Salz, welches sich äußerlich kaum von dem obigen unterschied, jedoch im Exsiccator 11,60% an Gewicht verlor.

0,160 g des getrockneten Sulfats lieferten 0,1705 g $BaSO_4$ = 44,79% H_2SO_4.

Beim Umkrystallisieren aus Wasser, worin das Lupinidinsulfat außerordentlich leicht löslich ist, schied sich dasselbe allmählich in kompakten, durchsichtigen, blätterigen Krystallen aus, die sich an der Luft nicht veränderten, im Exsiccator jedoch Wasser verloren:

0,3059 g verloren 0,0342 g an Gewicht = 11,18%.
0,332 „ „ 0,0374 „ „ „ = 11,26„.
0,1977 „ getrocknetes Sulfat ergaben 0,2131 g $BaSO_4$ = 45,34% H_2SO_4.
0,3416 „ „ „ „ 0,3661 „ „ = 45,08„ „.

Platindoppelsalz. Rotgelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche, prismatische Krystalle, welche sich gegen 240° unter Zusammensintern schwärzen, um sich bei noch etwas höherer Temperatur unter Aufschäumen vollständig zu zersetzen. Im Wassertrockenschrank erlitt dieses Doppelsalz keinen nennenswerten Gewichtsverlust.

0,283 g des lufttrockenen Salzes enthielten 0,081 g Pt = 28,62%.
0,3775 „ „ „ „ „ 0,109 „ „ = 28,87„.
0,3422 „ „ „ „ verloren bei 135° 0,0168 g an Gewicht = 4,91% und enthielten 0,0984 g Pt = 28,75%.

Für $[C_8H_{15}N, HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$ berechnen sich 5,17% H_2O und 27,96% Pt.

Diese Werte liegen, ebenso wie die, welche ich für das umkrystallisierte Lupinidinsulfat ermittelte, etwas höher, als die von Baumert, Berend und Gerhard gefundenen.

Golddoppelsalz. Aus der mit Salzsäure angesäuerten wässerigen Lösung des Lupinidinsulfats schied Goldchlorid zunächt einen flockigen gelben Niederschlag ab, der sich jedoch nach kurzer Zeit bereits in ein krystallinisches Pulver verwandelte. Letzteres verlor im Trockenschranke kaum an Gewicht. Dies Doppelsalz schmolz bei 193—194°.

0,2152 g enthielten 0,092 g Au = 42,75%.
0,2872 „ „ 0,1232 „ „ = 42,89„.
0,3522 „ „ 0,1492 „ „ = 42,36„ und lieferten 0,434 g AgCl = 30,49% Cl.

Für $C_8H_{15}N, HCl + AuCl_3$ berechnen sich 42,30% Au und 30,50% Cl.

Wurde dieses Golddoppelsalz aus heißem, Salzsäure enthaltendem Wasser umkrystallisiert, so ging es in schön gelbe, nadelförmige Krystalle über, welche bei 183° schmolzen. Die Analyse dieses Produktes ergab wesentlich andere Resultate, als die des direkt gefällten Salzes.

0,2182 g enthielten 0,0848 g Au = 38,86 %.
0,2578 „ „ 0,0989 „ „ = 38,40 „ und lieferten 0,3154 g AgCl = 30,26 % Cl.
0,2276 g lieferten 0,2765 g AgCl = 30,06 % Cl.

Das Resultat der Analyse blieb das gleiche, als dieses Doppelsalz nochmals aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert worden war:

0,3811 g enthielten 0,1473 g Au = 36,65 % und lieferten 0,4625 g AgCl = 30,03 % Cl.

Die bei der Analyse der Lupinidin-Golddoppelsalze ermittelten Daten lassen sich mit der von den früheren Autoren acceptierten Formel $C_8H_{15}N$ in befriedigender Weise zunächst nicht in direkten Einklang bringen.

Das Verhalten des Lupinidin-Goldchlorids zeigt eine auffällige Uebereinstimmung mit dem des Sparteïn-Goldchlorids, eines Doppelsalzes, welches ich vor einiger Zeit darstellte, um diese Base von ihren Oxydationsprodukten (s. unten) zu differenzieren. Hierbei machte ich die Beobachtung, daß die Zusammensetzung desselben eine ganz verschiedene ist, je nach den Bedingungen, unter denen es dargestellt wird; beim Umkrystallisieren resultiert jedoch stets ein prächtiges Doppelsalz, dessen analytische Daten zu einer Formel führen, der ich bei der Untersuchung der Goldsalze zahlreicher anderer Basen bisher noch nicht begegnet bin.

Die Analyse des direkt aus wässeriger, Salzsäure enthaltender Lösung von Sparteïnsulfat gefällten, krystallinischen Sparteïn-Goldchlorids ergab folgende Daten:

1. 0,2245 g enthielten 0,0961 g Au.
2. 0,280 „ „ 0,120 „ „.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{15}H_{26}N_2(HCl)_2 \cdot 2AuCl_3$:
Au	42,81	42,85	42,82.

Es weichen diese Werte wesentlich von dem ab, welchen Mills[1]) bei der Analyse dieser Verbindung ermittelte: 38,18 % Au. Mills berechnet hieraus die Formel $C_{15}H_{26}N_2$, $2HCl + AuCl_3$, während obige Daten zu dem Ausdruck $C_{15}H_{26}N_2$, $2HCl + 2AuCl_3$ führen. Als dieses Golddoppelsalz aus heißem salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert wurde, resultierte dasselbe in schönen, glänzenden, goldgelben Nadeln, welche bei 183—184° schmolzen. Die Analyse letzterer Verbindung ergab folgende Werte:

1. 0,3048 g enthielten 0,1168 g Au.
2. 0,2532 „ „ 0,0983 „ „
3. 0,380 „ „ 0,1465 „ „ und lieferten 0,463 g AgCl.

[1]) Annal. d. Chem. 125, 74.

	Gefunden:		
	1.	2.	3.
Au	38,32	38,82	38,55
Cl	—	—	30,02.

Diese Daten würden mit einem Doppelsalze der Formel: $[C_{15}H_{26}N_2, 2\,HCl + 2\,AuCl_3] + [C_{15}H_{26}N_2, 2\,HCl + AuCl_3]$ im Einklang stehen, welches 38,70% Au und 30,30% Cl verlangt. Bei der Bestimmung des Goldgehaltes durch direktes vorsichtiges Glühen trat sowohl bei den Lupinidingoldsalzen, als auch bei den Sparteïngoldchloriden vorübergehend ein violetter Anflug an dem Tiegeldeckel auf. Das Gleiche wurde auch bei der Analyse des Lupinidinplatinchlorids beobachtet.

Ob das Lupinidin zu dem Sparteïn in direkter Beziehung steht, wie es nach dem eigenartigen Verhalten der Golddoppelsalze den Anschein hat, wage ich zunächst nicht zu entscheiden, da es mir z. Z. an selbst dargestelltem, authentischem Untersuchungsmaterial mangelt[1]).

Lupanin.

Das in den Samen der blauen, weißen und perennierenden Lupine enthaltene Lupanin hat, wie zum Teil bereits aus der nachstehenden Arbeit von Herrn Bergh hervorgeht, ebenfalls den Gegenstand weiterer Untersuchungen gebildet. Außer dem Verhalten gegen Brom, welches bereits früher von Soldani, Davis und Callsen studiert wurde, ist auch die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Lupanin einer Prüfung unterzogen, um hierdurch einen Anhalt zu gewinnen, ob das von Ahrens dargestellte, mit dem Lupanin isomere Oxysparteïn: $C_{15}H_{24}N_2O$, zu ersterem in Beziehung steht. Ich werde über die Resultate dieser Untersuchungen in einer späteren Abhandlung berichten. Ob es mir gelingen wird, auch die weiteren Isomeren des Lupanins, das Pillijanin, das Alkaloid des Krautes von *Lycopodium Saururus*, und das Matrin, eine in den Samen von *Sophora angustifolia* vorkommende Base, zum Vergleich heranziehen zu können, muß ich zunächst dahingestellt sein lassen. Bisher habe ich mich vergeblich bemüht, das betreffende Pflanzenmaterial zu beschaffen.

[1]) Während sich obiges im Druck befand, erschien eine Arbeit von Willstätter und Marx (Ber. d. chem. Ges. 1904, 2351), in welcher diese Forscher auf Grund des Studiums des freien Lupinidins den Nachweis erbringen, daß dasselbe identisch mit dem Sparteïn ist. Die früheren Autoren: Baumert, Berend und Gerhard, hatten das freie Lupinidin wegen seiner leichten Veränderlichkeit als flüssige Base nicht untersucht, sondern nur die beständigeren Salze desselben, deren prozentische Zusammensetzung der der entsprechenden Sparteïnverbindungen sehr nahe steht, einer Prüfung unterzogen.

173. Ueber die Alkaloide der perennierenden Lupine.

Von Dr. Gustaf Fr. Bergh aus Malmö[1]).

(Eingegangen den 15. II. 1904.)

Die zu den nachstehenden Untersuchungen verwendeten Samen waren von der Firma Metz & Comp. in Steglitz als von *Lupinus polyphyllus*[2]) stammend bezogen worden.

Die Samen wechselten der Länge nach zwischen 3—5 mm, während dieselben halb so breit waren. Die Farbe variierte zwischen grau und dunkelbraun; im allgemeinen zeigte sich die Oberfläche mehr oder weniger fleckig. Die Samennarbe war ziemlich groß und gleich der Chalaza von der hier dickeren Samenschale bedeckt. Die Samen entwickeln sich aus einer hemiatropen Samenknospe, weshalb Hilus und Chalaza ganz nahe beieinander liegen.

Bei der mikroskopischen Untersuchung der Samenschale zeigte sich, daß dieselbe nur aus dem äußeren Integument gebildet war. Die Epidermiszellen bestanden aus einer Pallisadenschicht und hatten besonders starke Wände und enges Lumen, welches nach unten zu etwas erweitert und mit einem braunen Inhalt gefüllt war. Im übrigen waren dieselben farblos, mit Ausnahme eines mehr oder weniger stark gefärbten Bandes, welches ungefähr auf deren halben Höhe entlang läuft. Nach Haberlandt[3]) beruht die Farbe, auch der fleckigen Samen, auf dieser Zellenschicht. Unter den Pallisadenzellen folgen eigentümlich geformte und vereinzelt stehende Zellen, deren Wände teilweise stark verschleimt sind, und schließlich kollabiertes Parenchym.

Der hier geschilderte Bau der Samenschale stimmt genau mit demjenigen überein, welchen der notorisch echte Samen der *Lupinus polyphyllus* Lindl. (erhalten vom Botanischen Garten der Königlichen Akademie der Wissenschaften in Stockholm) bei einer vergleichenden Untersuchung zeigte. Da außerdem das äußere Aussehen der Samen der von Harz[4]) gelieferten Beschreibung über *Lupinus polyphyllus* entsprach, so halte ich die Identität für erwiesen.

Darstellung der Alkaloide.

Ein Versuch, den grob gepulverten Lupinensamen die Alkaloide durch Extraktion mit salzsäurehaltigem Wasser und darauffolgendes Ausschütteln der alkalisierten Auszüge mit Chloroform zu entziehen, scheiterte an dem

[1]) Auszug aus der Inauguraldissertation Marburg 1903.

[2]) Die von Gerhard und Callsen untersuchten Samen von *Lupinus polyphyllus* waren von derselben Firma bezogen.

[3]) Sitzungsb. der K. K. Akademie zu Wien, Bd. LXXV (1877).

[4]) Landwirtschaftl. Samenkunde.

starken Emulgieren der Mischungen. Es wurde daher die bereits früher von Davis, Berend, Gerhard und Callsen[1]) angewendete Darstellungsmethode der Extraktion mit salzsäurehaltigem Alkohol verwendet. Um einen Anhalt für die weitere Bearbeitung des hierbei gewonnenen Extraktes zu erhalten, schüttelte ich zunächst einen Teil desselben, nach der Alkalisierung mit Natronlauge, mit Chloroform aus, entzog den Chloroformausschüttelungen das Alkaloid mit salzsäurehaltigem Wasser, verdunstete diese Auszüge bis zur Konsistenz eines dünnen Sirups und stellte letzteren, nach Impfung mit einem Kryställchen des Rechts-Lupaninhydrochlorids in den Eisschrank. Nach Verlauf von 14 Tagen trat jedoch noch keine Krystallisation ein. Auch bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure an Stelle der Chlorwasserstoffsäure war das Resultat nur wenig befriedigend. Ich entzog daher den dickflüssigen Lösungen der Hydrochloride, bezw. Hydrojodide der Alkaloide, nach Zusatz von Natronlauge, die Basen durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether, führte den hierdurch gewonnenen hellgelben Alkaloidsirup in das Hydrojodid über und stellte dessen Lösung an einen kühlen Ort zur Krystallisation. Bereits nach 24 Stunden war eine Ausscheidung von großen, wohl ausgebildeten, gelben Krystallen erfolgt, deren Menge sich nach dem Eindampfen der Mutterlauge noch wesentlich vermehrte.

Nach den Angaben von Davis, Gerhard und Callsen ist das freie Rechts-Lupanin in Aether leicht löslich, trotzdem enthielt das 15mal mit Aether ausgeschüttelte Extrakt noch reichliche Mengen von Alkaloid, ohne daß davon noch etwas von Belang von dem Aether aufgenommen wurde. Ich wendete daher zur weiteren Ausschüttelung Chloroform an und setzte dieselbe mit diesem Lösungsmittel bis zur Erschöpfung fort. Zur Reinigung des stark gefärbten Rückstandes, welcher nach dem Abdestillieren des Chloroforms verblieb, trocknete ich denselben mit wasserfreier Soda ein und extrahierte alsdann die gepulverte Masse mit Aether im Soxhlet'schen Apparate. Der anfangs klare ätherische Auszug trübte sich allmählich, um nach beendeter Extraktion eine halbfeste, krystallinische Masse auszuscheiden, die sich nur zum Teil wieder in Aether löste. Nach dem Abpressen und Trocknen im Exsiccator schmolz dieses Produkt zwischen 150 und 160°, während Rechts-Lupanin bei 44° schmilzt. Da dieses Alkaloid nur Spuren von Halogen enthielt, so mußte dasselbe als eine neue Lupinenbase angesprochen werden, welche zum Unterschiede von dem Rechts-Lupanin in kaltem Aether nur wenig löslich ist.

Nach diesen Vorversuchen habe ich die Hauptmenge des ursprünglichen Lupinenextraktes in folgender Weise behandelt: Nach starker Alkalisierung mit Natronlauge schüttelte ich zunächst 4—5mal mit Aether aus und setzte alsdann das Ausschütteln mit Chloroform bis zur Erschöpfung fort. Beide Auszüge wurden hierauf durch Abdestillieren von den Lösungsmitteln befreit; die auf diese Weise erhaltenen Produkte mögen als Aetherextrakt (A) und Chloroformextrakt (C) bezeichnet sein.

Das Aetherextrakt (A). Dasselbe bildete eine gelbe, sirupartige Masse. Da dieses Produkt im wesentlichen aus Rechts-Lupanin bestehen

[1]) Dieses Archiv 1897, 199.

mußte, letzteres in kaltem Aether leicht löslich ist, nahm ich die sirupartige Masse zur vorläufigen Identifizierung mit Aether auf. Hierbei resultierte in der Tat eine klare Lösung, die jedoch auf Zusatz einer größeren Menge Aether getrübt wurde. Es konnte somit in dem vorliegenden Alkaloidsirup kein einheitliches Rechts-Lupanin, sondern ein Gemisch aus diesem mit dem im vorstehenden erwähnten neuen Lupinenalkaloid vorliegen. Ich verdünnte daher die trübe Lösung noch stärker mit Aether und stellte dieselbe hierauf in hohen Zylindern beiseite. Nach Verlauf von 24 Stunden schied sich hierbei am Boden der Zylinder eine zähe, amorphe, gelbrot gefärbte Masse aus (B), während an den Wandungen teils größere, rosettenartig gruppierte, gelbe Krystallaggregate, teils kleinere Einzelkrystalle (K) zur Abscheidung gelangt waren. Diese Krystallausscheidung konnte durch Einpacken der Zylinder in Eis und mehrtägige Aufbewahrung darin noch wesentlich vermehrt werden. Als eine weitere Krystallausscheidung nicht mehr erfolgte, goß ich die klare Aetherlösung ab, spülte Bodensatz (B) und Krystalle (K) mit Aether ab, sonderte dann letztere durch vorsichtiges Ablösen von den Wandungen und preßte dieselben zwischen Fließpapier.

Die Aetherlösung wurde hierauf von Aether befreit und der Rückstand noch einmal mit Aether behandelt, wodurch jedoch nur noch eine unbedeutende Trübung entstand. Dieselbe wurde daher filtriert, der Aether abdestilliert und das restierende Alkaloid in das Hydrojodid verwandelt. Nach genügender Konzentration resultierte letzteres in gelben, gut ausgebildeten Krystallen. Auch aus der Mutterlauge konnten durch Verdunsten über Schwefelsäure noch weitere Krystallisationen erzielt werden, bis schließlich ein schwarzbrauner Sirup restierte, der keine Neigung zur Krystallisation mehr zeigte. Letzterer wurde mit Natronlauge alkalisiert, mit Chloroform ausgeschüttelt und das hiervon Gelöste mit dem Chloroformextrakt (C) vereinigt, da es hiermit in seinem Verhalten im wesentlichen übereinstimmte.

Das auf obige Weise erhaltene Hydrojodid erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol von 95% als Rechts-Lupaninhydrojodid. Dasselbe diente als Material für die nachstehenden Untersuchungen dieser Base.

Der Bodensatz (B) konnte bisher, trotz vieler Bemühungen nicht in eine krystallisierbare Form übergeführt werden.

Die Krystalle (K), welche noch eine gelbe Färbung zeigten, suchte ich zunächst durch Umkrystallisation aus Wasser, hierauf aus Weingeist, Methylalkohol und Chloroform zu reinigen, jedoch ohne Erfolg. Beim freiwilligen Verdunsten der betreffenden Lösungen resultierten nur sirupartige Massen. Auch Petroleumäther, Benzol, Essigäther und wasserfreier Aether erwiesen sich als ungeeignet zur Umkrystallisation. Aus einer Lösung in Alkoholäther, Chloroformpetroleumäther oder Chloroformäther konnte bei Vorversuchen das neue Alkaloid zwar in Krystallen wieder erhalten werden, jedoch versagten auch diese Lösungsmittel beim Arbeiten in größerem Umfange. Die besten Resultate erzielte ich unter Anwendung von Aceton. Aus heißer Acetonlösung schied sich die Base nur in kleinen, warzenförmigen Krystallen aus, wogegen sie aus wasserhaltigem Aceton beim freiwilligen Verdunsten in großen, gut ausgebildeten Krystallen resultierte, die nach

Wiederholung der Umkrystallisation vollkommen farblos und wasserklar erschienen.

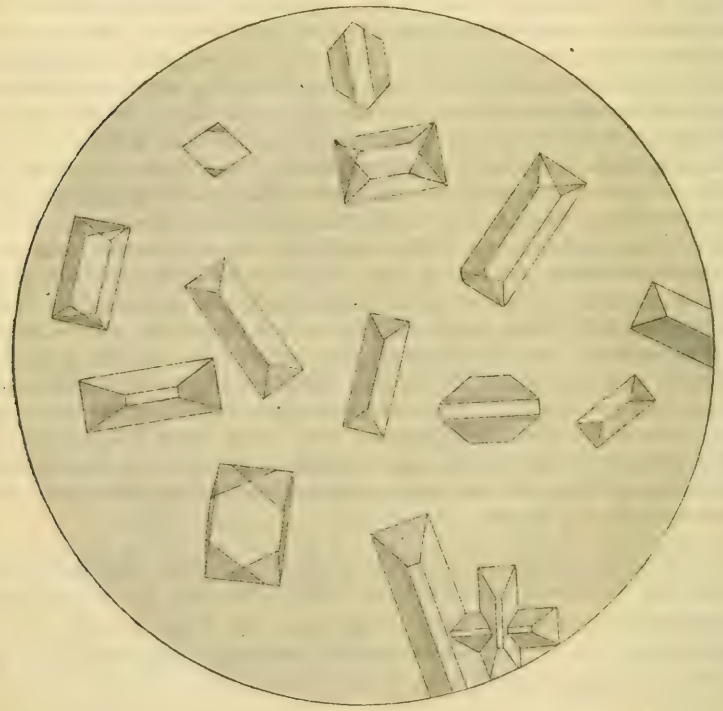
Das Chloroformextrakt (C), welches, außer Rechts-Lupanin, die Hauptmenge der neuen Base, verunreinigt durch Harz, Farbstoff etc. enthalten mußte, konnte weder direkt, noch nach vorherigem Lösen in Aceton und Wasser zur Krystallisation gebracht werden. Auch zahlreiche andere Versuche, die ich zur Reinigung und Trennung dieses Alkaloidgemisches ausführte, ergaben nur negative Resultate. Das gleiche war der Fall bei der Ueberführung dieser Basen in das Hydrojodid, bez. Rhodanid oder Hydrochlorid. Obschon das Hydrochlorid des Rechts-Lupanins in Chloroform leicht, das Hydrochlorid der neuen Base dagegen schwer löslich ist, so ließ sich auf diese Verschiedenheit in dem Verhalten doch keine Trennungsmethode basieren. Auch das verschiedene Verhalten der beiden Alkaloide gegen Acetylchlorid ermöglichte keine Trennung derselben. Da auch die Reinigung des Chloroformextraktes durch Bleiacetat oder Quecksilberchlorid sich als erfolglos erwies, wurde schließlich folgender Weg eingeschlagen: Das Chloroformextrakt (C) wurde mit einem Ueberschuß von gebrannter Magnesia innig gemischt, die Masse getrocknet, fein gepulvert und nach abermaligem Trocknen in einem Soxhlet'schen Apparate mit Aether erschöpft. Diese Operation nahm bei der Schwerlöslichkeit der neuen Base in Aether an Zeit mehr als einen Monat in Anspruch. Der nach dem Abdestillieren des Aethers restierende, dunkelgelb gefärbte Sirup wurde hierauf durch Schütteln mit kaltem Aether von dem größten Teile des beigemengten Lupanins befreit, das Ungelöste alsdann in wasserhaltigem Aceton gelöst und diese Lösung hierauf der freiwilligen Verdunstung über Schwefelsäure überlassen, nachdem sie zuvor mit einem Krystall der neuen Base angesäet war. Nach vieler Mühe gelang es endlich, die ganze Masse soweit zum Erstarren zu bringen, daß der halbfeste Krystallkuchen abgepreßt und aus wasserhaltigem Aceton wiederholt umkrystallisiert werden konnte.

Auf diese, nicht gerade bequeme Weise, welche sicher von beträchtlichen Verlusten begleitet war, resultierten von der neuen Base, die zunächst als Oxylupanin bezeichnet sein mag, aus je 15 kg Lupinensamen 15 g, und zwar lieferte das Aetherextrakt (A) 5 g, das Chloroformextrakt (C) 10 g dieses Alkaloids.

I. Oxylupanin: $C_{15}H_{24}N_2O_2 + 2H_2O$.

Das aus wasserhaltigem Aceton erhaltene Oxylupanin bildet große, durchsichtige, völlig farblose Krystalle, welche dem rhombischen System angehören. Dieselben waren sehr gut ausgebildet und erreichten, wenn die Lösung langsam verdunstete, eine Länge von 10—12 mm. Unter dem Mikroskop betrachtet, erschien die Mehrzahl, wie aus nachfolgender Figur hervorgeht, als rhombische Prismen, welche mit Brachydomen endeten. Außer den Brachydomen kamen auch auf vielen der Krystalle Pinakoide vor, welche mit der Brachyachse parallel liefen.

Das Oxylupanin ist in Wasser, Alkohol, Methylalkohol und wasserhaltigem Aceton leicht löslich, löslich in Chloroform, Phenol und wasserfreiem Aceton, sehr schwer löslich in kaltem Aether, Essigäther und Benzol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther. In Chloroformlösung ging die Base, schon bei gewöhnlicher Temperatur, nach kurzer Zeit in das Hydrochlorid über. Bei Aufbewahrung über Schwefelsäure verlor dieselbe allmählich Wasser und wurde porzellanartig und undurchsichtig.



Oxylupanin, freie Base.

Die lufttrockene Substanz schmolz bei 76—77° C. Nach vollständigem Austrocknen im Vakuum (bei 50—60° C.) lag der Schmelzpunkt bei 172—174° C. Beim Trocknen bei 100° C. und gewöhnlichem Luftdruck färbte sich das Alkaloid braun und zeigte alsdann ausgeprägt hygroskopische Eigenschaften. Nach dem Trocknen im Vakuum war dies nicht der Fall. Das von Gerhard dargestellte und mit Base III bezeichnete Alkaloid schmolz nach dem Trocknen bei 100° C. bei 256,5—257,5°. Das Oxylupanin ist stark rechtsdrehend.

0,9341 g lufttrockene Substanz löste ich in Wasser von 20° C. und verdünnte die Lösung bis zu einem Volumen von 25,0076 ccm. Diese Lösung untersuchte ich im Landolt-Liebig-Apparat im 20 cm-Rohr bei 20° C., und zeigte dieselbe eine Rechtsdrehung von 4,79°. Die spezifische Rotation betrug also:

$$[\alpha]_D^{20} = +64{,}12.$$

Die Krystalle des Oxylupanins enthalten zwei Moleküle Krystallwasser.

1. 0,2355 g pulverisierte, lufttrockene Substanz verloren im Exsiccator in 24 Stunden 0,0009 g an Gewicht, nach 3 Stunden im Vakuum bei 50—60° weitere 0,0263 g und nach weiteren 3 Stunden 0,001 g, d. h. 0,2355 g verloren an Gewicht 0,0282 g = 11,97 %.

2. 0,2304 g Substanz verloren bei 90° C. im Vakuum getrocknet 0,0277 g an Gewicht = 12,02 %.

3. 0,2288 g auf gleiche Weise getrocknet verloren 0,0275 g = 12,02 %.

4. 1,9144 „ „ „ „ „ „ 0,2284 „ = 11,93 „.

Berechnet für	Gefunden:				
$C_{15}H_{24}N_2O_2 + 2H_2O$:	1.	2.	3.	4.	Im Mittel
H_2O: 12,00	11,97	12,02	12,02	11,93	11,98.

1. 0,2013 g im Vakuum bis zu konstantem Gewicht getrocknete Substanz ergaben 0,5031 g CO_2 und 0,1709 g H_2O.

2. 0,2025 g getrocknete Substanz ergaben 0,5053 g CO_2 u. 0,1705 g H_2O.

3. 0,1700 „ „ „ „ 0,4240 „ „ „ 0,1416 „ „

4. 0,2094 g im Vakuum getrocknete Substanz lieferten 20,2 ccm N bei 19° C. und 748 mm Barometerstand.

Berechnet für	Gefunden:			
$C_{15}H_{24}N_2O_2$:	1.	2.	3.	4.
C: 68,11	68,15	68,05	68,01	—
H: 9,15	9,50	9,42	9,32	—
N: 10,63	—	—	—	10,86.

Bestimmung des Molekulargewichts. Das Molekulargewicht bestimmte ich mittelst der Siedepunktserhöhung nach Beckmann in Benzollösung.

1. 0,5555 g im Vakuum bis zu konstantem Gewicht getrocknete und in 61 g reinem Benzol gelöste Substanz verursachten eine Elevation von 0,08°, einer Molekulargröße von 295 entsprechend.

2. 0,821 g in 61 g Benzol 0,155° = 297.

3. 1,6097 „ „ 61 „ „ 0,230° = 298.

4. 0,7812 „ „ 61,2 „ „ 0,114° = 291.

Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2O_2$:	Gefunden im Mittel:
264,3	295.

Oxylupaninhydrochlorid: $C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl + 2H_2O$ und
Oxylupanindihydrochlorid: $C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl + H_2O$.

Zur Darstellung des chlorwasserstoffsauren Salzes des Oxylupanins löste ich 2 g der freien Base in absolutem Alkohol und versetzte die Lösung mit starker Chlorwasserstoffsäure bis zur schwach sauren Reaktion. Die Lösung ließ ich alsdann über Schwefelsäure verdunsten; nach 24 Stunden war dieselbe zu einer Krystallmasse erstarrt, welche ich mit absolutem Alkohol abspülte, zwischen Filtrierpapier preßte und an der Luft trocknete.

Die Krystalle waren farblos, sehr leicht in Wasser und verdünntem Weingeist löslich, etwas schwerer in absolutem Alkohol und unlöslich in Aceton. Das im Vakuum bis zu konstantem Gewicht getrocknete Salz schmolz bei 273° C. Sowohl eine Wasserbestimmung, wie auch eine mit im Vakuum getrockneter Substanz ausgeführte Elementaranalyse gaben ungenügende Resultate.

Da beim Abspülen des Salzes mit absolutem Alkohol der größte Teil der Krystalle sich wieder löste, so besaß ich nicht die für eine nochmalige Analyse nötige Menge Substanz, weshalb ich versuchte, die Mutterlauge nach dem Filtrieren zum Krystallisieren zu bringen. Die Krystallisation ging jetzt indessen nur äußerst langsam vor sich. Nach einmonatlichem Stehen über Schwefelsäure zeigten sich zwar kleine, feine Krystallnadeln, welche in einem fast farblosen Sirup eingebettet waren, jedoch war es unmöglich, diese Krystalle von der Mutterlauge zu trennen, weil dieselben sich bei der Behandlung mit absolutem Alkohol größtenteils wieder lösten. In Aceton, worin die Krystalle unlöslich waren, löste sich auch der Sirup nicht, weshalb eine Trennung mit dessen Hilfe auch mißlang. Da ich bereits bei den Versuchen, aus der Alkaloidmischung Oxylupanin zu isolieren, die Erfahrung gemacht hatte, daß das Alkaloid aus stark chlorwasserstoffsaurer Alkohollösung leichter als aus schwach saurer krystallisierte, so versuchte ich die Krystalle durch mit Chlorwasserstoffgas gesättigtem absoluten Alkohol vom Sirup zu trennen. Hierbei gingen sowohl die Krystalle wie auch der Sirup in eine weiße, undurchsichtige Masse über, welche sich nur schwer in saurem Alkohol löste. Nach längerem Erwärmen unter Zusatz von noch mehr saurem Alkohol gelang es jedoch, dieselben zu lösen. Aus dieser Lösung setzte sich nach dem Eindampfen ziemlich schnell eine weiße Krystallmasse ab, welche ich nach dem Auswaschen mit chlorwasserstoffhaltigem Alkohol zwischen Tontellern preßte und durch Liegenlassen an der Luft von anhaftendem Chlorwasserstoff befreite.

Das lufttrockene, sowie das während 48 Stunden im Exsiccator getrocknete Salz schmolzen bei 272° C. Im Vakuum bis zu konstantem

Gewicht getrocknet, schmolz es unter Schwarzfärbung und Gasentwickelung bei 273° C. Bei der Aufbewahrung über Schwefelsäure verlor es nur unbedeutend an Gewicht.

0,2400 g über Schwefelsäure getrocknetes Salz ergaben 0,1902 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl + H_2O$:	Gefunden:
Cl: 19,96	19,77.

0,2192 g über Schwefelsäure getrocknetes Salz verloren beim Trocknen im Vakuum bis zu konstantem Gewicht 0,0331 g.

Berechnet für einen Verlust an $HCl + H_2O$:	Gefunden:
15,33	15,10.

Beim Stehen an der Luft nahm das gewonnene normale Salz allmählich Wasser bis ungefähr 2 Mol. auf, welche es nach Aufbewahrung über Schwefelsäure fast vollständig wieder abgab.

0,2941 g über Schwefelsäure getrocknetes Oxylupanindihydrochlorid ergaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,5470 g CO_2 und 0,2094 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl + H_2O$:	Gefunden:
C: 50,68	50,72
H: 7,94	7,96.

Von dem im Vakuum getrockneten Salze führte ich eine Chlorbestimmung aus. 0,1861 g ergaben 0,0903 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl$:	Gefunden:
Cl: 11,79	11,99.

Aus obigem geht hervor, daß das saure Hydrochlorid bei der Erwärmung bis zu 95° C. nicht nur sein Krystallwasser verliert, sondern auch ein Molekül Chlorwasserstoff, und in normales Salz übergeht. Dieses zieht in wasserfreiem Zustand begierig Feuchtigkeit aus der Luft an. Hierin stimmte dasselbe mit den zuerst erhaltenen in absolutem Alkohol leicht löslichen Krystallen überein, die höchst wahrscheinlich aus diesem normalen Hydrochlorid, mit einer geringen Menge Dihydrochlorid vermengt, bestanden. Dieses Oxylupaninhydrochlorid, welches wahrscheinlich 2 Moleküle Krystallwasser enthält, entsteht bei genauer Neutralisation des Alkaloids mit Chlorwasserstoffsäure, das saure Salz dagegen bei großem Ueberschuß an Chlorwasserstoff. Die beiden Salze stimmten hinsichtlich des Schmelzpunktes vollkommen mit einander überein, was darauf beruht, daß das saure Salz, bevor Schmelzung eintritt, ein Molekül HCl abgibt und in normales Salz übergeht, weichen aber in ihrem Verhalten zu absolutem Alkohol von einander ab, da Oxylupanindihydrochlorid in diesem Lösungsmittel bedeutend schwerer löslich ist als Oxylupaninhydrochlorid.

Oxylupaninhydrojodid: $C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot HJ + 2H_2O$.

Dieses Salz stellte ich in der Weise dar, daß ich 2 g der Base in etwas Wasser löste, und die Lösung mit frisch bereiteter Jod-

wasserstoffsäure neutralisierte. Aus der über Schwefelsäure freiwillig verdunsteten Lösung setzten sich binnen kurzem außerordentlich gut ausgebildete, dem monoklinen System angehörende, gelbe, durchsichtige Krystalle ab, welche ich mit Wasser abspülte und zwischen Papier preßte. Dieselben lösten sich relativ leicht in Wasser und Alkohol. Die Mutterlauge schied stark Jod aus und konnte trotz mehrerer Versuche nicht dazu veranlaßt werden, noch mehr Krystalle abzusetzen.

Der Schmelzpunkt des trockenen Salzes konnte nicht gut bestimmt werden, weil das Salz nach dem Trocknen bei 100° C. in hohem Grade hygroskopisch wurde und sich zusammenballte. Das aus Weingeist umkrystallisierte Salz schmolz nach dem Trocknen an der Luft bei 91—93° C. und verlor, während 12 Stunden über Schwefelsäure aufbewahrt, nur unbedeutend an Gewicht.

0,2196 g verloren durch vorsichtiges Trocknen im Vakuum bis zu konstantem Gewicht 0,0177 g.

1. 0,2239 g über Schwefelsäure getrocknetes Salz ergaben 0,1220 g AgJ.

Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot HJ + 2H_2O$:		Gefunden:
H_2O:	8,43	8,06
J:	29,63	29,44.

2. 0,2019 g im Vakuum zu konstantem Gewicht getrocknetes Salz ergaben 0,1202 g AgJ.

Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot HJ$:		Gefunden:
J:	32,35	32,17.

Oxylupaninhydrorhodanid: $C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot HCNS + H_2O$.

2 g des reinen Alkaloids wurden in Wasser gelöst, und die Lösung mit Rhodanwasserstoffsäure angesäuert. Nach vorsichtigem Eindampfen im Wasserbade stellte ich die Lösung zum Krystallisieren über Schwefelsäure in den Exsiccator. Nach einigen Stunden hatten sich hübsche, fast farblose Krystalle gebildet. Das pulverisierte, im Vakuum getrocknete Salz schmolz bei 125° C.

0,1960 g im Vakuum zu konstantem Gewicht getrocknetes Salz verloren dabei an Gewicht 0,01 g = 5,10% H_2O.

Den Gehalt an Rhodanwasserstoff bestimmte ich durch Titrieren mit $^1/_{10}$ N.-$AgNO_3$ in salpetersaurer Lösung, unter Benutzung von Eisenalaun als Indikator. Die Bestimmung wurde sowohl mit wasserfreiem als auch mit wasserhaltigem Salz ausgeführt.

1. 0,2496 g lufttrockenes Salz verbrauchten 7,25 ccm $^1/_{10}$ N.-$AgNO_3$.
2. 0,1355 g lufttrockene Substanz verbrauchten 3,95 ccm $^1/_{10}$ N.-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot HSCN + H_2O$:		Gefunden:	
H_2O:	5,28	5,10	
HSCN:	17,31	17,17	17,23.

3. 0,1856 g im Vakuum zu konstantem Gewicht getrocknetes Salz verbrauchten 5,65 ccm $^1/_{10}$ N.-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot HSCN$:	Gefunden:
HSCN: 18,28	17,96.

Oxylupaninchloraurat: $C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot HAuCl_4$.

Zwecks Darstellung des Goldsalzes löste ich 2 g der freien Base in Wasser, machte die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure sauer und versetzte dieselbe mit einem kleinen Ueberschuß Goldchlorid. Es entstand hierbei ein gelber, flockiger Niederschlag, welcher sich nur sehr schwer in Wasser löste. Die Mischung wurde alsdann mit dem gleichen Volumen Alkohol vermengt und gelinde im Wasserbad erwärmt, die erhaltene Lösung filtriert und freiwillig verdunsten gelassen. Nach einigen Tagen waren gelbe, säulenförmige Prismen entstanden. In kaltem Wasser waren dieselben sehr schwer löslich, in warmem Wasser und verdünntem Alkohol etwas leichter. Siedender, absoluter Alkohol war das geeignetste Lösungsmittel für das Salz. Das pulverisierte, im Exsiccator getrocknete Salz schmolz bei 205—206° C.

0,2044 g lufttrockenes Salz verloren nach sechsstündigem Trocknen bei 100° C. kaum an Gewicht. Das Salz enthielt also kein Krystallwasser.

1. 0,20415 g bei 100° C. getrocknete Substanz ergaben 0,0669 g Au.
2. 0,3458 g bei 100° C. getrocknetes Salz hinterließen 0,1128 g Au.
3. 0,3983 g bei 100° C. getrocknetes Salz lieferten, als Schwefelgold gefällt, 0,1296 g Au.
4. 0,1885 g auf gleiche Weise behandeltes Salz ergaben 0,0614 g Au.

Berechnet für	Gefunden:			
$C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot HAuCl_4$:	1.	2.	3.	4.
Au: 32,63	32,77	32,62	32,54	32,57.

Zur Bestimmung des Chlorgehalts benutzte ich die bei den vorhergehenden zwei Goldbestimmungen erhaltenen Filtrate.

1. 0,3983 g Chloraurat ergaben 0,3784 g AgCl = 23,47% Cl.
2. 0,1885 „ „ „ 0,1794 „ „ = 23,57 „ „

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot HAuCl_4$:	1.	2.
Cl: 23,47	23,47	23,57.

1. 0,3474 g Chloraurat ergaben 0,3788 g CO_2 und 0,1330 g H_2O.
2. 0,2030 g ergaben 0,2248 g CO_2 und 0,0810 g H_2O.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot HAuCl_4$:	1.	2.
C: 29,79	29,74	30,20
H: 4,17	4,28	4,46.

Oxylupaninchloroplatinat: $C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2PtCl_6 + H_2O$.

Das Platinsalz stellte ich dar, indem ich 1 g der freien Base in Wasser löste, die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure sauer machte und einen kleinen Ueberschuß Platinchlorwasserstoffsäure hinzusetzte. Alsdann dampfte ich die klare Lösung ein und stellte dieselbe in den Exsiccator. Nach einigen Tagen hatten sich am Boden kleine Oeltropfen abgesetzt, welche sich beim Erwärmen lösten, aber beim Abkühlen wieder erschienen. Nicht einmal durch Zusatz einiger Krystalle (von einer auf einem Uhrglase ausgeführten Vorprobe) konnte die Lösung zum Krystallisieren gebracht werden. Die dickflüssige Masse löste ich nun in absolutem Alkohol, versetzte die Lösung mit etwas mehr Platinchlorwasserstoffsäure und dampfte sie vorsichtig im Wasserbad ein. Nach 14 Tagen hatten sich am Boden der Schale feinkrystallinische, bräunliche Krusten abgesetzt, die ich sammelte und zwischen Tontellern preßte. Die Mutterlauge schied nach einiger Zeit noch eine weitere Menge Krystalle aus, die jedoch so fein waren, daß dieselben nicht von der Flüssigkeit, in welcher sie umherschwammen, getrennt werden konnten. Trotz wiederholter Versuche gelang es mir nicht, aus der Mutterlauge ein weiteres Quantum der zuerst entstandenen Krystallkrusten auszuscheiden; es setzten sich stets nur feine, nicht isolierbare Krystalle ab.

Bei 100° C. zu konstantem Gewicht getrocknet, schmolz das Platindoppelsalz bei 235—236° C. Schon bei 230° C. fing es an schwarz zu werden.

0,2260 g im Exsiccator getrocknetes Salz trocknete ich bei 100° C. zu konstantem Gewicht. Nach sechs Stunden hatte dasselbe an Gewicht 0,052 g = 2,30% H_2O verloren. Wahrscheinlich hatte das Salz schon bei der Aufbewahrung über Schwefelsäure etwas Wasser abgegeben.

0,2208 g bei 100° C. getrocknetes Salz ergaben 0,0636 g Pt.

Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2PtCl_6 (+ H_2O)$:		Gefunden:
H_2O:	2,64	2,30
Pt:	28,91	28,81.

Auf Grund der oben angeführten analytischen Daten, sowohl für die freie Base, wie auch deren Salze, kann als bewiesen angesehen werden, daß das in der perennierenden Lupine neben dem Rechts-Lupanin vorkommende Alkaloid eine Zusammensetzung hat, welche der Formel $C_{15}H_{24}N_2O_2$ entspricht.

Die Salze gleichen hinsichtlich ihrer Eigenschaften in hohem Grade denjenigen des Rechts-Lupanins, unterscheiden sich jedoch von denselben durch ein geringeres Krystallisationsvermögen. Die Krystallisation schien in hohem Grade auf Zufälligkeiten zu beruhen, da dieselbe

das eine Mal ohne Schwierigkeit vor sich ging, während das andere Mal nach demselben Verfahren keine Krystalle erzielt werden konnten.

Mit konzentrierter Schwefelsäure, konzentrierter Salpetersäure, Erdmann's Reagens (konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure), Fröhde's Reagens (Molybdänschwefelsäure) und Mandelin's Reagens (Vanadinschwefelsäure) zeigten weder Rechts-Lupanin, noch Oxylupanin irgendwelche chrakteristische Farbenerscheinungen. Keines der beiden Alkaloide gab Vitali's Reaktion.

Das Verhältnis der beiden Alkaloide zu Fällungsreagentien ist im wesentlichen das gleiche, obschon die Empfindlichkeitsgrenze des Rechts-Lupanins im allgemeinen bedeutend höher liegt als diejenige des Oxylupanins (vergl. Inauguraldissertation). Die Reagentien, welche zur Erkennung der beiden Alkaloide benutzt werden können, sind Marmé's Reagens (Kaliumkadmiumjodid) und Bromwasser. Ersteres gibt mit Rechts-Lupanin einen starken Niederschlag in Lösung 1:500, und kann damit bis zu 1 mg des Alkaloids deutlich nachgewiesen werden (einer Lösung von 1:1000 entsprechend); Oxylupanin gibt dagegen in Lösung 1:500 keinen Niederschlag mit diesem Reagens.

Das beste Mittel, die beiden Alkaloide zu unterscheiden, ist ohne Zweifel Bromwasser, welches ohne Rücksicht auf die Konzentration der Alkaloidlösung sich vollständig verschiedenartig den beiden Basen gegenüber verhält. Während Rechts-Lupanin einen amorphen, flockigen beständigen Niederschlag gibt, zeigt das Oxylupanin einen feinpulverigen, nicht flockigen Niederschlag, welcher beim Umrühren der Lösung mit einem Glasstabe sogleich verschwindet und nicht eher beständig wird, bevor man einen großen Ueberschuß an Bromwasser hinzugefügt hat.

Verhalten des Oxylupanins gegen Essigsäureanhydrid.

In der Absicht, festzustellen, ob eines der beiden, oder beide im Molekül des Oxylupanins befindlichen Sauerstoffatome als Hydroxyl darin vorhanden sind, erhitzte ich ungefähr 1 g des reinen Alkaloids mit seinem fünffachen Gewicht Acetanhydrid zwei Stunden lang in einem Kolben mit Rückflußkühler bis zu gelindem Sieden. Das entstandene Produkt erwärmte ich in einer Schale im Wasserbade, bis der Ueberschuß an Acetanhydrid vollständig verflüchtigt war. Den Rückstand, welcher das Aussehen einer weißen Krystallmasse hatte, löste ich in warmem, absoluten Alkohol, filtrierte, dampfte die Lösung ein und stellte dieselbe zum Krystallisieren über Schwefelsäure ins Vakuum. Da indessen keine Krystallisation eintreten zu wollen schien, stellte ich mit dem Produkt zwei Versuche an, um festzustellen, ob das Alkaloid überhaupt eine Veränderung erfahren hätte.

a) Die Lösung in Weingeist (94 %) wurde mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und mit Goldchlorwasserstoffsäure versetzt, wobei ein gelber, aus kleinen, feinen Krystallen bestehender Niederschlag entstand, welcher sich nur schwer in warmem Alkohol löste. Nach dem Waschen und Trocknen schmolz das Salz bei 210—213° C.

b) Einen anderen Teil der alkoholischen Lösung versetzte ich, nachdem dieselbe angesäuert war, mit Platinchlorwasserstoffsäure, wobei ein unbedeutender Niederschlag entstand, der sich beim Umschütteln sogleich wieder löste. Aus der Lösung schieden sich innerhalb 48 Stunden keine Krystalle ab.

Da aus dem Schmelzpunkt des Goldsalzes hervorzugehen schien, daß das Produkt nicht aus unverändertem Oxylupanin bestand (Oxylupaninchloraurat schmilzt bei 205—206° C.), so löste ich den ganzen Rückstand in 94%igem Weingeist, säuerte die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure an und versetzte dieselbe mit Goldchlorid. Den entstandenen gelben, krystallinischen Niederschlag wusch ich mit Alkohol, preßte denselben zwischen Fließpapier und ließ ihn lufttrocken werden. Bei freiwilligem Verdunsten der Mutterlauge schied sich noch eine geringe Menge von Krystallen ab, welche hinsichtlich ihrer Eigenschaften vollständig mit den zuerst erhaltenen übereinstimmten. Das Salz war in Wasser und Alkohol schwer löslich und schmolz, nachdem es pulverisiert und bei 100° C. scharf getrocknet war, bei 211—211,5° C. Beim Trocknen im Vakuum verlor es nichts an Gewicht und enthielt demnach kein Krystallwasser.

1. 0,2060 g bei 100° C. getrockneter Substanz ergaben 0,2390 g CO_2 und 0,0810 g H_2O.

2. 0,2305 g bei 100° C. getrockneter Substanz ergaben 0,2682 g CO_2 und 0,0896 g H_2O.

3. 0,1767 g hinterließen beim Glühen 0,0538 g Au.

Berechnet für $C_{15}H_{23}(C_2H_3O)N_2O_2 \cdot HAuCl_4$:		Gefunden:		
		1.	2.	3.
C:	31,56	31,64	31,73	—
H:	4,21	4,40	4,34	—
Au:	30,51	—	—	30,45.

Diese analytischen Daten beweisen demnach, daß beim Erwärmen des Alkaloids mit Acetanhydrid eine Acetylgruppe in das Molekül eintritt. Das Oxylupanin enthält also eines der beiden Sauerstoffatome in Form von Hydroxyl.

Verhalten des Oxylupanins gegen Jodmethyl.

Um festzustellen, auf welche Weise die im Molekül vorkommenden Stickstoffatome gebunden sind, verfuhr ich folgendermaßen: Ich löste 2 g der freien Base in etwa 10 g Methylalkohol, worauf ich einen

Ueberschuß an Methyljodid zufügte. Die Mischung stellte ich alsdann in geschlossenem Gefäß 24 Stunden beiseite. Da nach Verlauf dieser Zeit die Lösung noch immer alkalisch reagierte, erhitzte ich dieselbe im Wasserbade am Rückflußkühler, bis sie rotes Lackmuspapier nicht mehr veränderte; sodann stellte ich dieselbe 48 Stunden in den Eisschrank, um Krystalle abzuscheiden. Da aber eine Krystallisation nicht eintrat, ließ ich die Lösung an der Luft freiwillig verdunsten. Nachdem das Verdunsten soweit fortgeschritten war, daß nur eine sirupähnliche Flüssigkeit übrig war, schied sich Jod ab, und binnen kurzem hatte sich das Ganze in einen schwarzvioletten Sirup verwandelt. Diesen rührte ich mit Wasser an, entfärbte denselben mit etwas Schwefelwasserstoff und dampfte ihn bei gelinder Wärme ein, nachdem ich den ausgeschiedenen Schwefel zuvor durch Filtrieren entfernt hatte. Da aber die Lösung Neigung zeigte, bei Berührung mit der Luft von neuem Jod abzuscheiden, ließ ich dieselbe freiwillig über Schwefelsäure im Vakuum verdunsten, wobei schmierige, gelbweiße Krystallkrusten entstanden. Versuche, diese aus Wasser, Alkohol oder Aceton umzukrystallisieren, mißlangen. Die Lösungen schieden beim Stehen an der Luft ständig Jod ab und hinterließen beim Verdunsten im Exsiccator gleiche Massen wie vorher. Deshalb löste ich den erhaltenen Krystallkuchen in warmem Alkohol, schichtete über dieselbe nach Abkühlung Aether und stellte sie in den Eisschrank. Nach 48 Stunden hatten sich teils weiße, warzenartige, teils durchsichtige Krystalle abgeschieden. Beide Arten Krystalle schmolzen bei gleicher Temperatur.

Die Krystalle waren in Wasser und wasserhaltigem Aceton leicht, in absolutem Alkohol und wasserfreiem Aceton schwer löslich, sowie unlöslich in Aether. Die pulverisierten und im Exsiccator getrockneten Krystalle schmolzen bei 228,5—230,5° C.

Das lufttrockene Salz verlor beim Trocknen im Exsiccator, wie auch im Vakuum bei 100° C. ungefähr 3% Wasser. Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3J + H_2O$ ist 4,25%; wahrscheinlich hatte das Salz durch Verwittern an der Luft schon etwas Wasser verloren.

0,3024 g im Exsiccator zu konstantem Gewicht getrocknete Substanz lieferte 0,1745 g AgJ.

Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3J$:	Gefunden:
J: 31,23	31,18.

Methyloxylupaninchloraurat: $C_{15}H_{24}O_2N_2 \cdot CH_3 \cdot AuCl_4$. 0,5 g der erhaltenen Jodmethylatkrystalle wurden durch Digestion mit Chlorsilber in die entsprechende Chlorverbindung übergeführt. Diese Lösung säuerte ich mit Chlorwasserstoffsäure an und versetzte dieselbe mit Goldchlorid, wobei ein gelber, käsiger Niederschlag entstand,

welcher sich beim Erwärmen leicht löste, beim Abkühlen aber in Form von langen, gelben, glänzenden Krystallnadeln wieder ausfiel. Aus der Mutterlauge schied sich beim Eindampfen noch eine geringe Menge von Krystallen ab. Nach dem Trocknen bei 100° C. schmolz das pulverisierte Salz bei 211° C.

0,2062 g des 6 Stunden lang bei 100° C. getrockneten Salzes verloren dabei nur unbedeutend an Gewicht und ergaben 0,0655 g Au.

Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3 \cdot AuCl_4$:	Gefunden:
Au: 31,89	31,76.

Methyloxylupaninchloroplatinat: $C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3 \cdot HPtCl_6$. Zur Darstellung dieser Verbindung überführte ich, ebenso wie bei der Darstellung des Goldsalzes, einen Teil des Oxylupaninmethyljodids mit Chlorsilber in das Chlorid, säuerte das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure an und fügte Platinchlorwasserstoffsäure in geringem Ueberschuß hinzu. Hierbei erhielt ich eine klare Lösung, welche nach dem Eindampfen allmählich kleine, orangerote Krystalle ausschied, die, nachdem dieselben bei 100° C. getrocknet worden waren, bei 234—235° C. schmolzen, und zwar unter Schwärzung und Gasentwickelung.

0,2026 g lufttrockenes Salz verloren durch Trocknen bei 100° C. 0,0142 g an Gewicht = 7,05%.

Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3 \cdot HPtCl_6 + 3H_2O$:	Gefunden:
H_2O: 7,28.	7,05.

0,1884 g bei 100° C. getrocknetes Salz ergaben 0,0532 g Pt.

Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3 \cdot HPtCl_6$:	Gefunden:
Pt: 28,32	28,24.

Aus der Mutterlauge des Oxylupaninmethyljodids schieden sich nach dem Konzentrieren der Lösung und dem Ueberschichten des Restes mit Aether eine weitere Menge Krystalle ab, welche mit einem roten Sirup vermengt waren. Diese Krystalle schmolzen bei derselben Temperatur, wie die zuvor erhaltenen. Ein weiteres Einwirkungsprodukt konnte nicht isoliert werden. Es gewinnt daher den Anschein, als ob beim Methylieren des Oxylupanins nur eine Verbindung, $C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3J$, entstanden war, deren Zusammensetzung die ausgeführten Analysen bestätigten. Das eine der beiden Stickstoffatome ist also tertiär gebunden vorhanden.

Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure auf Oxylupanin.

Da sich das von mir isolierte neue Alkaloid in seiner Zusammensetzung von Lupanin nur durch ein Sauerstoffatom unterscheidet und dieses als Hydroxyl enthält, während Lupanin diese Gruppe in seinem Molekül nicht besitzt, so lag die Annahme nahe, daß das neue, in Aether schwer lösliche Alkaloid ein Oxyderivat des Lupanins, also

ein Oxylupanin sei. Um festzustellen, ob dies der Fall sei, erhitzte ich einige Gramm der freien Base im zugeschmolzenen Rohr mit der vierfachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor drei Stunden lang auf 150° C. Beim Oeffnen des Rohres konnte ich schwachen Gasdruck wahrnehmen. Das dickflüssige, gelbliche Produkt versetzte ich sodann mit Wasser, wobei ein weißer, flockiger Niederschlag entstand, der sich beim Erwärmen wieder löste. Um die Lösung vom beigemischten Phosphor zu befreien, filtrierte ich dieselbe, alkalisierte sie danach mit Natronlauge und schüttelte sie mit Aether aus. Nach dem Abdampfen des Aethers hinterblieb ein dunkelroter Sirup, welcher auch nach längerem Stehen im Vakuumexsiccator keine Krystalle ausschied.

Mit einem Teil desselben stellte ich Untersuchungen über dessen Verhalten zu Bromwasser an. Nach schwachem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure entstand bei Zusatz einiger Tropfen Bromwasser ein beständiger gelber, flockiger Niederschlag, was andeutete, daß wenigstens nicht Oxylupanin vorlag. Nach dem Ansäuern des Sirups mit Chlorwasserstoffsäure und Zusatz von Goldchlorwasserstoffsäure entstand ein schmutzig gelber Niederschlag, der sich beim Erwärmen löste, beim Erkalten aber wieder ausfiel, und zwar entweder als sandiges, gelbes Pulver oder als häutige Schuppen. Als gut ausgebildete Krystalle konnte das Goldsalz trotz wiederholter Versuche nicht erhalten werden. Gleichfalls gelang es mir nicht, das Platinsalz darzustellen, ebensowenig wie die angestellten Versuche, das Produkt in Form von Hydrochlorid, Hydrobromid oder Hydrojodid zum Krystallisieren zu bringen, zu einem Resultat führten. Dagegen schied ein mit Rhodanwasserstoffsäure neutralisierter Teil des Sirups nach einigem Stehen an der Luft Krystalle aus.

Das oben erwähnte, dickflüssige Reduktionsprodukt neutralisierte ich nun mit Rhodanwasserstoffsäure, worauf ich die filtrierte Lösung nach dem Einsäen einiger vom Vorversuch erhaltenen Krystalle freiwillig an der Luft verdunsten ließ, wobei allmählich Krystalle entstanden, die in einem braunen Sirup eingebettet lagen. Ich entfernte diesen so gut wie möglich mit Hilfe von absolutem Alkohol, krystallisierte die Krystalle verschiedene Male aus genanntem Lösungsmittel um und ließ sie lufttrocken werden. Nach dem Trocknen im Exsiccator schmolzen dieselben bei 183° C.

Den Rhodanwasserstoffgehalt in 0,1406 g des auf diese Weise getrockneten Salzes bestimmte ich durch Titrieren mit $^1/_{10}$ N.-$AgNO_3$ in salpetersaurer Lösung, unter Benutzung von Eisenalaun als Indikator. Hierbei wurden 4,25 ccm verbraucht, entsprechend 0,02512 g HSCN.

Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HSCN + H_2O$:	Gefunden:
HSCN: 18,16	17,96.

Da es mir an weiterer Substanz fehlte, mußte ich mich damit begnügen, die bei dieser Analyse erhaltenen Zahlen als Beweis dafür zu betrachten, daß eine Reduktion unter Bildung von Lupanin eingetreten war. Das Verhalten des Reduktionsproduktes zu Bromwasser sowie auch der Schmelzpunkt des rhodanwasserstoffsauren Salzes dürfte außerdem diese Annahme bestätigen.

II. Rechts-Lupanin.

Die Gesamtausbeute des auf vorerwähnte Weise hergestellten rohen Rechts-Lupaninhydrojodids betrug für 15 kg Lupinensamen etwas mehr als 200 g. Um dasselbe als Rechts-Lupanin zu identifizieren, stellte ich einige Salze dar und untersuchte dieselben, um einige noch vorhandene Lücken in der Kenntnis derselben auszufüllen.

Rechts-Lupaninhydrojodid: $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HJ + 2H_2O$.

Ungefähr 100 g des obenerwähnten Rohproduktes wurden verschiedene Male aus Wasser, verdünntem Weingeist und absolutem Alkohol umkrystallisiert, wobei schließlich hellgelbe, große, tafelförmige, dem monoklinen System angehörende Krystalle entstanden. Aus warmer, konzentrierter wässeriger Lösung schied sich das Salz bei schnellem Abkühlen unter Umrühren als feinkrystallinisches, fast schneeweißes Pulver aus. Die Krystalle lösten sich in Wasser, verdünntem und konzentriertem Weingeist von gewöhnlicher Temperatur relativ schwer, beim Erwärmen dagegen ziemlich leicht.

Bezüglich des Schmelzpunktes des Rechts-Lupaninhydrojodids liegen folgende Angaben vor: Siebert und Davis fanden, daß der Schmelzpunkt des bei 100° C. getrockneten Salzes bei 184—185° C. lag, Callsen bei 184° und Gerhard bei 178—181° C.; Soldaini fand, daß das über Schwefelsäure im Vakuum getrocknete Salz bei 181—182° C. schmolz.

Frisch umkrystallisiertes, lufttrockenes, unverwittertes Salz schmolz nach meiner Beobachtung bei 183—184°; das über Schwefelsäure getrocknete Salz, sowie das über Schwefelsäure im Vakuum bei 100°, 12, 24 und 48 Stunden getrocknete Salz schmolz bei der gleichen Temperatur. Trocknete ich dasselbe bei 100° C. ohne Benutzung des Vakuums, so schmolz es bei bedeutend niedrigerer Temperatur; je länger es getrocknet wurde, einen desto niedrigeren Schmelzpunkt zeigte es. Gleichzeitig ballte es sich harzartig zusammen. Hieraus dürfte hervorgehen, daß Rechts-Lupaninhydrojodid bei längerem Erhitzen bei 100° C. unter gewöhnlichem Luftdruck sich teilweise zersetzt.

1. 0,3155 g Salz verloren beim Trocknen im Vakuum bis zu konstantem Gewicht 0,0269 g.

2. 0,2190 g Salz 0,0186 g.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{15}H_{24}N_2O \cdot HJ + 2H_2O$:	1.	2.
H_2O: 8,74	8,53	8,49.

Frühere Forscher haben sämtlich einen zu niedrigen Krystallwassergehalt dieses Salzes gefunden und als Erklärung hierfür die Neigung desselben an der Luft zu verwittern angegeben. Ich bin eher geneigt zu glauben, daß die Ursache in dem Umstande zu suchen ist, daß das Krystallwasser, wenigstens teilweise, sehr fest gebunden ist. Erst nach längerem Trocknen (etwa 24 Stunden) im Vakuum bei 100° C. konnte nämlich alles Wasser entfernt werden, während dagegen das Salz nach 48 stündigem Aufbewahren über Schwefelsäure nicht mehr als 0,17% an Gewicht verlor, ein Umstand, der mit dem angeblichen leichten Verwitterungsvermögen desselben nicht übereinstimmt. Das wasserfreie Salz erwies sich im hohen Grade hygroskopisch.

Das Drehungsvermögen untersuchte ich in einem Laurent'schen Halbschattenapparat bei 15° C. und unter Benutzung von 1%-, 2%- und 4%iger Lösung.

1. 0,2506 g des Salzes, bis zu 24,868 ccm in Wasser gelöst, verursachten im 20 cm-Rohr eine Drehung von 0,9°, woraus ich berechnete:

$$[\alpha]_D^{15} = + 44{,}65.$$

2. 0,4990 g. bis zu 24,868 ccm in Wasser gelöst, verursachten eine Drehung von 1,79°.

$$[\alpha]_D^{15} = + 44{,}60.$$

3. 0,9998 g. in Wasser bis zu 24,868 ccm gelöst, verursachten eine Drehung von 3,6°.

$$[\alpha]_D^{15} = + 44{,}77.$$

Aus der Untersuchung geht also hervor, daß das Drehungsvermögen mit der Konzentration der Lösung keiner Veränderung unterworfen ist. Gerhard fand, daß $[\alpha]_D^{16}$ für bei 100° C. getrocknetes Salz + 49,1° war, was, auf ein Salz mit zwei Molekülen Krystallwasser umgerechnet, + 44,7° ergibt, während Callsen $[\alpha]_D^{20} = + 43°12'$ fand.

1. 0,2899 g im Vakuum zu konstantem Gewicht getrocknetes Salz ergaben 0,1805 g AgJ.

2. 0,2616 g ergaben 0,1625 g AgJ.

3. 0,6601 g lufttrockenes Salz ergaben 0,3751 g AgJ.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{15}H_{24}N_2O \cdot HJ$:	1.	2.
J: 33,72	33,64	33,56
$C_{15}H_{24}N_2O \cdot HJ + 2H_2O$:		
J: 30,78	30,70.	

1. 0,2886 g im Vakuum zu konstantem Gewicht getrocknete Substanz ergaben 0,5054 g CO_2 und 0,1763 g H_2O.

2. 0,2514 g im Vakuum getrocknete Substanz ergaben 0,4386 g CO_2 und 0,1547 g H_2O.

3. 0,2304 g zu konstantem Gewicht getrocknete Substanz ergaben 14,6 ccm Stickstoff bei 19° C. und 765 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HJ$:		Gefunden:		
		1.	2.	3.
C:	47,86	47,76	47,58	—
H:	6,70	6,83	6,88	—
N:	7,46	—	—	7,30.

Rechts-Lupaninhydrorhodanid: $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HSCN + H_2O$.

Dieses Salz wurde in großen, wasserhellen, gut ausgebildeten Krystallen erhalten, welche dem monoklinen System angehören. Dieselben waren in Wasser relativ schwer, in Alkohol etwas leichter löslich.

Pulverisiert und lufttrocken schmolzen sie vollständig erst bei 183° C., nachdem bereits bei 139° C. ein Zusammensintern in dem Krystallwasser eingetreten war. Nach dem Trocknen bei 100° lag der Schmelzpunkt bei 183° C. Soldaini fand, daß der Schmelzpunkt des über Schwefelsäure getrockneten Salzes bei 183—184° C. lag; Gerhard bestimmte den Schmelzpunkt des bei 100° C. getrockneten Salzes zu 184° C., während das von Davis untersuchte Salz bei 189—190° C. schmolz. Gerhard fand, daß der Schmelzpunkt für lufttrockenes Salz bei 138—139° C. lag, Callsen dagegen bei 126 bis 127° C. Nach 48stündiger Aufbewahrung über Schwefelsäure büßte das Salz nur unbedeutend an Gewicht ein.

1. 0,2859 g lufttrockenes Salz verbrauchten 8,8 ccm $^1/_{10}$ N.-$AgNO_3$.

2. 0,3592 g verbrauchten 11,03 ccm $^1/_{10}$ N.-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HSCN + H_2O$:	Gefunden:	
	1.	2.
18,16	18,18	18,15.

0,2040 g im Exsiccator getrocknete Substanz ergaben 0,4421 g CO_2 und 0,1558 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HSCN + H_2O$:		Gefunden:
C:	59,01	59,10
H:	8,36	8,54.

Rechts-Lupaninchloroaurat: $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HAuCl_4$.

Nach freiwilligem Verdunsten der verdünnt-alkoholischen Lösung entstanden schöne, zitronengelbe, glänzende Prismen, welche, bei 100° C. getrocknet, unter Aufblähen und, ohne nennenswert schwarz zu werden, im Einklang mit den Angaben anderer Autoren, bei 199° C. schmolzen. Die Krystalle erwiesen sich in kaltem Wasser sehr schwer löslich, aber leichter in warmem Wasser und in Alkohol.

0,2961 g Substanz verloren nach dem Trocknen bei 100° C. nichts an Gewicht und hinterließen 0,0992 g Au.

Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HAuCl_4$:	Gefunden:
Au: 33,50	33,48.

Aus vorliegenden analytischen Daten geht also hervor, daß das Rechts-Lupaninhydrojodid, welches zur weiteren Untersuchung bestimmt war, rein vorlag.

Rechts Lupaninmethyljodid: $C_{15}H_{24}N_2O \cdot CH_3J$.

Schon Soldaini und Davis haben nachgewiesen, daß das eine der beiden im Molekül des Lupanins vorkommenden Stickstoffatome tertiär gebunden ist. Da es mir von Interesse zu sein schien, zu wissen, ob nicht auch das andere Stickstoffatom tertiär gebunden vorlag, versuchte ich festzustellen, ob Rechts-Lupanin im stande sei, zwei Moleküle Methyljodid zu addieren. Zu diesem Zwecke löste ich etwa 12 g freies Lupanin in seinem vierfachen Gewicht Methylalkohol und versetzte diese Lösung unter Abkühlen mit der berechneten Menge Methyljodid. Sodann stellte ich dieselbe 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur beiseite. Da sie nach dieser Zeit noch alkalische Reaktion zeigte, erwärmte ich dieselbe im Wasserbade am Rückflußkühler so lange, bis die alkalische Reaktion verschwunden war. Der Kolben wurde nun in den Eisschrank gestellt, wobei nach kurzer Zeit schöne, gelb gefärbte Krystalle entstanden, welche, bei 100° C. getrocknet, bei 238,5—240° C. zu einer gelben Flüssigkeit schmolzen. Nach Davis schmilzt Rechts-Lupaninmethyljodid bei 239—241° C. zu einer dunkelrotbraunen Flüssigkeit. Soldaini fand, daß der Schmelzpunkt bei 239° C. lag. Die Krystalle waren in Wasser leicht löslich, dagegen schwer in Alkohol und unlöslich in Aceton. Das pulverisierte Salz verlor beim Trocknen bei 100° C. nichts an Gewicht.

0,2840 g bei 100° C. getrocknetes Salz ergaben 0,1707 g AgJ.

Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2O \cdot CH_3J$:	Gefunden:
J: 32,51	32,47.

Rechts-Methyllupaninchloraurat: $C_{15}H_{24}N_2O \cdot CH_3 \cdot AuCl_4$, scheidet sich beim Erkalten der heißen wässerigen Lösung in Form langer, gelber Nadeln aus. Dieselben sind in Alkohol leicht, in Wasser etwas schwerer löslich. Nach dem Trocknen bei 100° C. schmolzen dieselben bei 205—206° C. Davis fand den Schmelzpunkt für das aus der blauen Lupine hergestellte Salz bei 199—200° C.

0,2150 g verloren durch Trocknen bei 100° C. nichts an Gewicht und hinterließen 0,0708 g Au.

Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2O \cdot CH_3 \cdot AuCl_4$:	Gefunden:
Au: 32,74	32,55.

Rechts-Methyllupaninchloroplatinat: $C_{15}H_{24}N_2O \cdot CH_3 \cdot HPtCl_6$, scheidet sich aus wässeriger Lösung in roten Krystallnadeln aus. In konzentrierter Lösung entstanden diese Krystalle sofort beim Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure. Das Chloroplatinat, welches bisher noch nicht hergestellt war, ist in warmem Wasser ziemlich schwer löslich, in Alkohol unlöslich. Das gepulverte und bei 100° C. getrocknete Salz schmolz unter Aufblähen bei 222—224° C., nachdem es schon bei 212° C. schwarz zu werden anfing. Beim Trocknen bei 100° C. verlor das Salz nichts an Gewicht.

0,2774 g getrocknetes Salz ergaben 0,0799 g Pt.

Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2O \cdot CH_3 \cdot HPtCl_6$:	Gefunden:
Pt: 29,00	28,81.

Aus den vorliegenden analytischen Daten geht hervor, daß die untersuchten, zuerst entstandenen Krystalle aus reinem Rechts-Lupaninmethyljodid bestanden. Die Mutterlauge konnte jedoch möglicherweise noch eine Dimethylverbindung enthalten. Nach dem Entfernen des überschüssigen Methyljodids erhielt ich durch wiederholtes Eindampfen der Lösung in der Tat noch einige Krystallfraktionen. Sowohl die zweite, wie auch die dritte derselben schmolzen jedoch nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei der gleichen Temperatur, wie die zuerst erhaltenen Krystalle, d. h. bei 238,5—240° C., und zeigten im übrigen auch dasselbe Aussehen und dieselben Eigenschaften wie diese. Die vierte Fraktion dagegen bestand aus stark rotgefärbten Krystallen, die bereits bei 220—226° C. schmolzen. Weder durch Umkrystallisieren aus Alkohol, noch aus Methylalkohol konnten dieselben merklich heller erhalten werden. Sie wurden daher in einer sehr geringen Menge Wasser gelöst, und die Lösung in einen großen Ueberschuß von Aceton gegossen, wobei ein krystallinisches, fast weißes Pulver ausfiel.

Das lufttrockene Salz verlor durch Trocknen bei 100° C. im Vakuum etwa 2,5% an Gewicht. Im Vakuum getrocknet, schmolz es bei 223—230° C. Um festzustellen, ob dasselbe seiner Zusammensetzung nach von den zuerst erhaltenen Krystallen abwich, bestimmte ich teils den Jodgehalt desselben, teils stellte ich dessen Chloroaurat und Chloroplatinat dar.

0,2374 g zu konstantem Gewicht getrocknete Substanz ergaben 0,1417 g AgJ.

Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2O \cdot CH_3J$:	Gefunden:
J: 32,51	32,25.

Das Goldsalz schied sich beim Erkalten der wässerigen Lösung in langen, gelben Krystallnadeln aus. Nach dem Trocknen bei 100° C. schmolzen dieselben bei 205—206° C.

0,2105 g verloren durch Trocknen nichts an Gewicht und ergaben 0,0654 g Au.

Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2O \cdot CH_3 \cdot AuCl_4$:	Gefunden:
Au: 32,74	32,61.

Das Platinsalz bildete orangerote, federartige Krystalle, welche bei 100° C. nichts an Gewicht verloren und bei 222—224° C. schmolzen.

0,2304 g bei 100° C. getrocknetes Salz ergaben 0,0663 g Pt.

Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2O \cdot CH_3 \cdot HPtCl_6$:	Gefunden:
Pt: 29,00	28,79.

Die erhaltenen Daten beweisen deutlich, daß das zuletzt auskrystallisierte Salz, trotz der Differenz im Schmelzpunkt, mit dem zuerst erhaltenen identisch ist, da die Eigenschaften des Chloroaurats und Chloroplatinats genau dieselben sind, wie diejenigen der aus Krystallen von der ersten Fraktion dargestellten Gold- und Platinsalze.

Die nach dem Auskrystallisieren des Rechts-Lupaninmethyljodids rückständige Mutterlauge, aus der direkt keine weiteren Krystalle erzielt werden konnten, ließ ich freiwillig verdunsten, wobei ich einen durch Jod braun gefärbten Rückstand erhielt. Diesen löste ich in verdünntem Weingeist und erwärmte die Lösung, nach Entfärbung mit Schwefeldioxyd, im Wasserbad mit frisch gefälltem Chlorsilber. Das gebildete Jodsilber wurde abfiltriert, das Filtrat eingeengt und zum Teil in das Goldsalz, zum Teil in das Platinsalz übergeführt. Beide Salze konnten jedoch nicht in gut charakterisierter Form erhalten werden. Da diese Mutterlauge nur eine geringe Menge ausmachte, so dürfte wohl die Annahme berechtigt sein, daß in derselben nur beim Methylieren gebildete Zersetzungsprodukte, sowie eine kleine Menge Rechts-Lupaninmethyljodid vorhanden war.

Aus der ausgeführten Untersuchung geht also hervor, daß bei der Behandlung von Rechts-Lupanin mit Methyljodid glatt nur ein Molekül desselben addiert wird, und daß somit wohl nur das eine der beiden Stickstoffatome tertiär gebunden ist.

III. Untersuchung der Samen der perennierenden Lupine auf das Vorhandensein weiterer Basen.

Aus der bei dem Auskrystallisieren des Rechts-Lupaninhydrojodids verbliebenen Mutterlauge hatte Gerhard, nach dem Alkalisieren mit Kalilauge, durch Extration mit siedendem Aether noch ein Alkaloid isoliert, dem er den Namen „Lupanidin" gab. Dasselbe bestand aus einem gelben, in Wasser nur wenig löslichen Oel, welches sich in kaltem Aether schwer, in Chloroform dagegen leicht löste. Es gelang Gerhard, aus demselben das Chloroplatinat darzustellen, jedoch nur in

so geringer Menge, daß es ihm nicht möglich war, dasselbe genauer zu charakterisieren.

Bei der Mischung der verschiedenen Rohalkaloidextrakte mit Wasser erhielt auch ich stets einen, aus einem rotgelben Oel bestehenden Bodensatz, der in Wasser sehr schwer löslich war. Da in diesem Oel wahrscheinlich die von Gerhard als „Lupanidin" bezeichnete Base vorlag, vereinigte ich sämtliche auf vorerwähnte Weise erhaltenen, in Wasser unlöslichen Rückstände, in der Absicht, aus denselben das neue Alkaloid in Form einer krystallisierbaren Verbindung zu isolieren. Wie bereits erwähnt, war es Gerhard gelungen, das Platinsalz bei einem Vorversuch in Form kleiner orangegelber Krystalldrusen zu erhalten, ohne jedoch später aus der Hauptmasse dieselbe Verbindung darstellen zu können. Die Versuche, welche ich in der gleichen Richtung ausführte, ergaben ebenfalls nur ein negatives Resultat. Die durch Platinchlorid in der salzsauren Lösung des fraglichen Alkaloids hervorgerufenen flockigen Fällungen konnten nicht in den krystallisierten Zustand übergeführt werden. Ebensowenig lieferte das Filtrat jener Fällungen beim Verdunsten eine analysierbare Verbindung. Auch das Golddoppelsalz jener Base zeigte wenig erfreuliche Eigenschaften. Quecksilberchlorid rief in alkoholischer und in wässeriger Lösung des Hydrochlorids eine Fällung hervor, die sich beim Erhitzen bis auf geringe harzige Massen wieder löste, jedoch lieferten diese Lösungen, nach Zerlegung mit Schwefelwasserstoff, nur Flüssigkeiten, die sich gegen Platin- und Goldchloridlösung ähnlich verhielten, als es vor der Behandlung mit Quecksilberchlorid der Fall war.

Nach diesen erfolglosen Versuchen, habe ich die gesamte Menge des fraglichen Alkaloids mit gebrannter Magnesia im Ueberschuß vermischt, die Masse dann vorsichtig ausgetrocknet und sie hierauf im Soxhlet'schen Apparate so lange mit Aether extrahiert, bis der pulverförmige Rückstand nicht mehr alkaloidhaltig war. Es war hierzu ein einwöchentliches Extrahieren erforderlich. Nach dem Verdunsten des Aethers resultierte auf diese Weise eine sirupartige, rotbraune Masse, die sich in Wasser nur zum Teil auflöste, dagegen in verdünnter Salzsäure löslich war. Ich versuchte jetzt dieses Liquidum in ein krystallisiertes Platin- und Golddoppelsalz zu verwandeln, jedoch ohne Erfolg. Auch das Hydrochlorid, Hydrojodid und Rhodanid konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Etwas bessere Resultate wurden bei der successiven Behandlung dieses sirupartigen Alkaloidgemisches mit Wasser, Aether, Benzol und Aceton erzielt.

Beim wiederholten Ausschütteln mit Wasser löste sich etwa die Hälfte des Alkaloidgemisches mit rotbrauner Farbe auf. Als Wasser nichts von Belang mehr aufnahm, wendete ich Aether und dann Benzol

zum Ausschütteln an. Die hiernach noch ungelöste Masse hatte das Aussehen eines rotbraunen Firnis. Letzterer war in Aceton vollständig löslich, verblieb aber beim Verdunsten des Lösungsmittels als amorphe, harzartige, in verdünnter Salzsäure kaum lösliche Masse.

Der wässerige Auszug trübte sich beim Eindampfen stark und schied allmählich ein öliges Liquidum ab. Letzteres wurde getrennt, in Benzol gelöst und diese Lösung mit dem zuvor erhaltenen Auszuge vereinigt. Die von dem Oel getrennte wässerige Lösung wurde hierauf mit Rhodanwasserstoffsäure angesäuert und nach dem Filtrieren der Verdunstung im Vakuum überlassen. Nach etwa 14 Tagen hatten sich gut ausgebildete Krystalle ausgeschieden, die durch Waschen mit verdünntem Weingeist, Abpressen und Umkrystallisieren gereinigt wurden. Die Krystalle schmolzen schließlich konstant bei 183° C.

0,2234 g lufttrockenen Salzes erforderten 6,85 ccm $^1/_{10}$ N.-Silbernitratlösung zur Ausfällung.

Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HCNS + H_2O$:	Gefunden:
HCNS: 18,16	18,12.

Das analysierte Rhodanid bestand somit aus Rechts-Lupaninrhodanid.

Die Mutterlaugen dieses Rhodanids wurden mit Natronlauge alkalisch gemacht und dann zunächst mit Aether und hierauf mit Chloroform ausgeschüttelt. Der wenig gefärbten Chloroformlösung wurde alsdann das gelöste Alkaloid durch Schütteln mit salzsäurehaltigem Wasser entzogen. Hierauf versetzte ich die chlorwasserstoffsaure Lösung, nach Entfernung des Chloroforms, mit Goldchlorid, wodurch ein gelber flockiger Niederschlag entstand, der sich durch Erwärmen mit verdünntem Weingeist wieder löste. Die Lösung schied binnen kurzem lange, gelbe Krystalle aus, welche ich mehrfach aus verdünntem Weingeist, unter Zusatz von etwas Goldchlorid umkrystallisierte. Nach dem Trocknen bei 100° C. schmolz das pulverisierte Salz bei 206° C.

0,1980 g getrocknetes Salz hinterließen 0,0643 g Au.

Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot HAuCl_4$:	Gefunden:
Au: 32,63	32,48.

Das analysierte Doppelsalz bestand somit aus Oxylupaningoldchlorid.

Beim Abdampfen der Aetherlösung hinterblieb eine braungelbe, in Wasser unlösliche, dickflüssige Masse, welche sich bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure nur teilweise löste. Der in Chlorwasserstoffsäure unlösliche Teil bestand aus einer grau gefärbten, schmierigen, fettartigen Masse; die Lösung enthielt nur eine geringe Menge durch Harz verunreinigtes Alkaloid.

Die Benzollösung, welche gelb gefärbt war, befreite ich durch wiederholtes Ausschütteln mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure von Alkaloid. Hierbei ging auch der vom Benzol aufgenommene Farbstoff mit in die salzsaure Lösung über; beim Abdampfen des Benzols hinterblieb ein schmieriger, aus Fett bestehender Rückstand. Sodann filtrierte und konzentrierte ich die salzsaure Lösung durch Abdampfen und stellte dieselbe in den Exsiccator; indessen zeigte sie trotz längeren Stehens keine Krystalle. Auch ein krystallisierendes Platinsalz konnte aus derselben nicht dargestellt werden. Ich versetzte sie daher mit Quecksilberchlorid, wobei ein weißgrauer, flockiger Niederschlag entstand, der sich beim Erwärmen wieder löste, mit Ausnahme einiger brauner Harzmassen. Die entstandene Quecksilberverbindung fiel beim Erkalten der Lösung als schmutzig weißes, amorphes Pulver aus. Dieses löste ich durch Erwärmen, und in die warme Lösung leitete ich Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Ausfällung des Quecksilbers ein. Nachdem das entstandene Schwefelquecksilber durch Filtrieren entfernt war, dampfte ich das nun fast vollständig farblose Filtrat ein und stellte dasselbe über Schwefelsäure ins Vakuum zum Krystallisieren; nach einigen Tagen hatten sich schwach braun gefärbte Krystalle ausgeschieden. Ich trennte dieselben so gut wie möglich von der Mutterlauge und löste sie in verdünntem Weingeist. Alsdann versetzte ich die Lösung mit einem kleinen Ueberschuß Goldchlorid, wobei ein Niederschlag entstand, der sich beim Erwärmen wieder löste. Beim Erkalten schieden sich binnen kurzem gelbe, glänzende Krystallnadeln ab. Nach dem Abspülen mit Weingeist, Umkrystallisieren aus Wasser und Trocknen bei 100° C. schmolzen dieselben bei 205—206° C.

0,2308 g getrocknetes Salz ergaben 0,0755 g Au.

Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot HAuCl_4$:	Gefunden:
Au: 32,63	32,71.

Es lag somit auch hier das Golddoppelsalz des Oxylupanins vor. Aus den erhaltenen Resultaten geht hervor, daß das in Wasser und Aether schwer lösliche, ölige Alkaloid aus einer Mischung von Lupanin, Oxylupanin, Fett und Harz bestand. Daß dasselbe in Wasser schwer löslich war, erklärt sich durch das Vorhandensein von Fett und Harz, während das Oxylupanin die Ursache ist, daß es sich in Aether schwer löste.

Wahrscheinlich war die von Gerhard beobachtete und als „Lupanidin“ bezeichnete Base eine ähnliche Mischung.

Aus dem Technologischen Institut der Universität Würzburg.

Ueber den Nachweis von Kokosfett in Butter.

Von Dr. Adalbert Segin.

(Eingegangen den 4. V. 1904.)

Außer den seit längerer Zeit in der Praxis üblichen Methoden zur Prüfung der Fette auf ihre Reinheit (Reichert-Meißl'sche Zahl, Hübl'sche Jodzahl, Köttstorfer'sche Zahl) sind in der letzten Zeit zum Nachweis des Kokosfettes in Butter verschiedene Verfahren bekannt geworden; die in Betracht kommenden sind folgende:

1. Reychler[1]) bestimmt sowohl die in Wasser löslichen wie unlöslichen flüchtigen Fettsäuren in der Weise, daß er das nach Reichert-Meißl erhaltene Destillat einmal wie bisher nach dem Filtrieren, einmal aber nach Zusatz von 50 ccm Alkohol direkt titriert. Der Unterschied beider Titrationen gibt die flüchtigen, wasserunlöslichen Fettsäuren, welche im Kokosfett erhöht sind. Während die flüchtigen, wasserlöslichen Säuren bei Butter ca. 90% der Titration der gesamten flüchtigen Säuren betragen, machen sie beim Kokosfett ca. 35%, bei Talg und Oleomargarine ca. 55% aus.

2. Wauters[2]) bestimmt in einer von Reychler etwas abweichenden Arbeitsweise ebenfalls die wasserlöslichen und unlöslichen flüchtigen Fettsäuren; er verseift 5 g Butter, löst die Seife in 150 ccm siedendem Wasser, gibt 50 ccm 5%ige Schwefelsäure zu und destilliert 100 ccm ab. Hierauf gibt er in den Destillationskolben 100 ccm Wasser und destilliert nochmals 100 ccm ab. Von den durchgeschüttelten Destillaten werden je 50 ccm abfiltriert und direkt titriert; zur Ermittelung der wasserunlöslichen, flüchtigen Fettsäuren löst man den Inhalt der beiden Filter in je 50 ccm Alkohol und titriert ebenfalls.

3. Mercier[3]) glaubt auf die verschiedene Krystallform der Glyzeride der Butter und des Kokosfettes ein Verfahren gründen zu können. Er schüttelt in einem Reagensrohr 1 ccm des filtrierten Butterfettes mit 30 ccm 90%igen Alkohol bei 50—55°, setzt dann bei gleicher Temperatur noch 15—20 Minuten in ein Wasserbad, dekantiert die alkoholische Flüssigkeit, läßt sie auf 30—40° abkühlen, filtriert und läßt das Filtrat offen in einem Reagensrohr stehen. Die Glyzeride des Kokosfettes krystallisieren viel langsamer aus wie diejenigen der Butter und haben keine deutliche Krystallform, während jene eine nadel- oder büschelförmige Struktur zeigen.

---

[1]) Bulletin de la société chimique de Paris [5], 25, 143.

[2]) Publicat. du Minist. de l'agricult: Service d'insp. des denrées alim., janv. 1901.

[3]) Publicat. du Minist. de l'agricult: Service d'insp. des denrées alim., mars 1901.

4. Vandam[1]) benützt die Löslichkeit der im Kokosfett enthaltenen flüchtigen Fettsäuren in 60%igem Alkohol; er verseift 5 g Fett in einem Glaskolben, dessen Hals über der 100 ccm-Marke noch etwas bauchartig erweitert ist. Zur Verseifung werden 25 ccm einer ca. 8%igen Kalilauge genommen, die gegen Schwefelsäure (ca. 35 ccm H_2SO_4 im Liter) genau eingestellt ist. Durch Zugabe der entsprechend berechneten Mengen Alkohol und Wasser erhält man eine Seifenlösung in 60%igem Alkohol. Dieselbe wird nun mit 25 ccm der für die Neutralisation der Kalilauge hergestellten Schwefelsäure zersetzt und filtriert. Im Filtrate befinden sich also die bei 15° in 60%igem Alkohol löslichen flüchtigen Fettsäuren. Ein aliquoter Teil des Filtrates wird nun mit $^n/_2$ KOH titriert und auf 5 g Fett bezw. das Gesamtvolumen umgerechnet. Bei der Berechnung des letzteren muß das Volumen des gebildeten K_2SO_4, das ca. 1,7 ccm beträgt, plus dem Volumen der in 60%igen Alkohol unlöslichen Fettsäuren abgezogen werden.

5. Bömer verseift 50 g Fett mit 200 g Kalilauge (200 KOH auf 1 Liter 70%igen Alkohol), nimmt mit Wasser auf, äthert die klare Seifenlösung mehrere Male aus, destilliert den Aether ab, verseift den Rückstand nochmals und ätherт abermals aus; dann wird die ätherische Lösung einige Male mit Wasser gewaschen, der Aether verdunstet und die so erhaltene unverseifbare Substanz (Rohcholesterin bezw. -Phytosterin) aus absolutem Alkohol umkrystallisiert; die genannten Körper weist er entweder durch die Krystallform[2]) oder durch den Schmelzpunkt des Essigsäureesters[3]) nach welch letzterer durch Erwärmen des Rohcholesterins bezw. -Phytosterins mit Essigsäureanhydrit erhalten und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol bestimmt wird.

Von einer Nachprüfung der Verfahren von Wauters und Reychler konnte abgesehen werden, da dieselben nach Versuchen von Ranwez[4]) zum Nachweis von Kokosfett in Butter nicht geeignet sind.

Auch die Arbeitsweise von Reychler hält Ranwez nicht für einwandfrei genug; denn die wasserunlöslichen flüchtigen Fettsäuren der Butter sind großen Schwankungen unterworfen. Sie betragen für Butter 0,8—6,3 ccm $^n/_{10}$ KOH, während für Kokosfett 15,0 (im Mittel) gefunden wurden; es könnte hiernach selbst ein Zusatz von 20—30% Kokosfett dem Nachweis entgehen.

Da jedoch die Bestimmung der flüchtigen wasserlöslichen und unlöslichen Fettsäuren von Interesse ist, so wurden diesbezügliche Versuche sowohl mit Kokosfett wie mit Talg, einem Fettgemenge hochmolekularer Glyzeride, angestellt und ermittelt, wie bei fortgesetzter Destillation das Verhältnis der wasserlöslichen zu den wasserunlöslichen sich gestaltet. Zu diesen und den meisten anderen Versuchen diente

[1]) Annales de Pharmac. 1901, 201.
[2]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898, I.
[3]) Dieselbe 1901, I.
[4]) Revue internat. falsific. 1901, juillet-août.

ein Kokosfett, das unter dem Namen „Palmin“ im Handel erhältlich ist; dasselbe zeigte nachstehende Konstanten:

Schmelzp.	Reichert-Meißl'sche Zahl	Köttstorfer'sche Zahl	Hübl'sche Zahl
24,5	8,2	264,2	6,38.

Zur Bestimmung der Gesamtmenge der flüchtigen Säuren wurden nun 5,0 Palmin nach der Reichert-Meißl'schen Methode verseift, 110 ccm abdestilliert, filtriert und 100 ccm mit $^1/_{10}$ KOH titriert. Dann wurden die auf dem Filter gebliebenen unlöslichen Fettsäuren mit neutralem Alkohol in Lösung gebracht und ebenfalls titriert. So ergab sich also einerseits die Menge der flüchtigen wasserlöslichen, anderseits der flüchtigen wasserunlöslichen Fettsäuren. Zu dem im Destillationskolben bleibenden Rückstand wurden 110 ccm Wasser gegeben und auf ganz die gleiche Weise 110 ccm abdestilliert, filtriert und titriert. Acht in dieser Art durchgeführte Destillationen ergaben folgende Zahlenwerte:

Flüchtige Fettsäuren des Kokosfettes mit $^n/_{10}$ KOH titriert.

Ordnungszahl der Destillation	In 110 ccm Destillat enthaltene Fettsäuren		Gesamtmenge der flüchtigen Fettsäuren
	wasserlöslich	wasserunlöslich	
I	8,2	17,5	25,7
II	3,8	10,2	14,0
III	2,9	9,6	12,5
IV	2,4	9,2	11,6
V	2,0	8,4	10,4
VI	1,5	7,2	8,7
VII	1,0	6,4	7,4
VIII	0,9	6,0	6,9

Flüchtige Fettsäuren des Hammeltalges mit $^n{}_{10}$ KOH titriert.

Ordnungszahl der Destillation	In 110 ccm Destillat enthaltene Fettsäuren		Gesamtmenge der flüchtigen Fettsäuren
	wasserlöslich	wasserunlöslich	
I	0,5	1,0	1,5
II	0,3	1,1	1,4
III	0,35	0,9	1,25
IV	0,4	1,2	1,6
V	0,3	1,1	1,4
VI	0,25	0,9	1,45
VII	0,4	1,05	1,45
VIII	0,3	1,2	1,5

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die flüchtigen wasserlöslichen Fettsäuren des Kokosfettes sich viel rascher vermindern, als die wasserunlöslichen, und daß man selbst bei öfters wiederholtem Abdestillieren kein neutrales Destillat erhält. Letztere Tatsache erklärt in einer kürzlich erschienenen Arbeit[1]) F. Jean in der Weise, daß durch die Einwirkung des heißen Wasserdampfes die nichtflüchtigen Fettsäuren zum Teil in flüchtige gespalten werden; ob dies der wirkliche Grund ist, dürfte noch zu erweisen sein.

Um einen Aufschluß über die Zusammensetzung der im Kokosfett vorkommenden flüchtigen Säuren zu erhalten, wurde das mittlere Molekulargewicht der wasserlöslichen, der wasserunlöslichen und der Gesamtmenge der flüchtigen Säuren ermittelt. Die Ausführung geschah in folgender Weise:

5,0 g Palmin wurden mit alkoholischer Kalilauge verseift, die Seife nach dem Verjagen des Alkohols in 100 ccm Wasser aufgenommen, mit 40 ccm 10%iger Schwefelsäure zersetzt und in der üblichen Weise 110 ccm abdestilliert. 100 ccm des filtrierten Destillates wurden mit $^1/_{10}$ KOH titriert, hierauf in gewogenen Glasschalen eingedampft und nach Zusatz von ausgeglühtem Sand im Toluolbad zur Trockne und Gewichtskonstanz gebracht. Für die wasserlöslichen flüchtigen Fettsäuren ergaben sich in drei Versuchen folgende Zahlen:

Versuch	Rückstand	Verbrauchte $^1/_{10}$ KOH	Mittleres Molekulargewicht
I	0,1520	10,2 ccm	113
II	0,1564	10,4 „	110
III	0,1306	8,4 „	119

Im Mittel 114.

Um das mittlere Molekulargewicht der wasserunlöslichen, flüchtigen Fettsäuren zu bestimmen, wurde der Filterrückstand, welchen man beim Abfiltrieren der wasserlöslichen Säuren erhielt, mit Alkohol behandelt, die erhaltene Lösung titriert und in der gleichen Weise wie bei den oben angegebenen Versuchen zur Trockne gebracht; es wurde erhalten:

Versuch	Rückstand	Verbrauchte $^1/_{10}$ KOH	Mittleres Molekulargewicht
I	0,2902	14,6 ccm	170
II	0,2834	14,5 „	158
III	0,3078	15,5 „	163

Im Mittel 163.

[1]) Annales de Chimie anal. appl. 1903, 8, 441.

Nach den beiden angeführten Versuchsreihen würde das mittlere Molekulargewicht der gesamten flüchtigen Fettsäuren bei Annahme einer Mischung 1 : 1 $\frac{163 + 114}{2}$ = 138 betragen. In dieser Richtung angestellte Versuche — Titration des Gesamtdestillates nach Zusatz von Alkohol und Eindampfen wie oben angegeben — ergaben folgende Werte:

Versuch	Rückstand	Verbrauchte $^1/_{10}$ KOH	Mittleres Molekulargewicht
I	0,4413	24,2 ccm	142
II	0,4282	23,8 „	150
III	0,4614	25,8 „	143

Im Mittel 156.

Aus den erhaltenen Zahlen läßt sich schließen, daß die in Wasser löslichen, flüchtigen Säuren des Kokosfettes vorzugsweise aus Kapronsäure (Molekulargewicht 116) zu bestehen scheinen, und die in Alkohol gelösten analog aus Kaprinsäure (Molekulargewicht 172).

Um einen Anhaltspunkt über den Phytosteringehalt des Kokosfettes zu gewinnen, wurden nach dem oben erwähnten Bömer'schen Verfahren einige quantitative Bestimmungen mit Palmin gemacht; hierbei wurde in drei Versuchen erhalten

Aus 20 g Palmin 0,0332 Rohphytosterin = 0,1660 %
„ 50 „ „ 0,0720 „ = 0,1440 „ } Im Mittel 0,15 %.
„ 100 „ „ 0,1554 „ = 0,1554 „

Nach den Angaben von Bömer beträgt der Cholesteringehalt der Butter im Mittel 0,34 %; derselbe steht mithin zu dem Phytosteringehalt des Kokosfettes im Verhältnis 2 : 1. Da man im Schweinefett, dessen Cholesteringehalt im Mittel 0,16 % beträgt, nach der Acetatmethode noch ca. 2 % Baumwollsamenöl (mittlerer Phytosteringehalt 0,9 %) nachweisen kann, so ist es unwahrscheinlich, daß auf diesem Wege noch weniger wie 15—20 % Kokosfett in der Butter identifiziert werden können; denn das Verhältnis des Cholesterins des Schweinefettes zu dem Phytosterin des Baumwollsamenöles ist 1 : 5, während das Cholesterin der Butter zu dem Phytosterin des Kokosfettes sich wie 2 : 1 verhält.

Vandam hat nun nach seiner oben erwähnten Methode die Löslichkeit der flüchtigen Fettsäuren sowohl von Butter wie von Kokosfett und Margarine in 55, 60, 65, 70 und 80 %igen Alkohol festgestellt und gefunden, daß einerseits der Unterschied zwischen Kokosfett und Butter sich am schärfsten ausprägt durch die verschieden große Löslichkeit der flüchtigen Säuren genannter Fette in 60 %igem Alkohol,

und daß andererseits dieser Wert bei verschiedenen Butterproben fast konstant ist; so schwankten die Zahlen bei fünf Proben Butter verschiedener Herkunft zwischen 10,3—11,1. Drei Marktbuttersorten, die ich nach dem Vandam'schen Angaben untersuchte, ergaben 11,4—12,1—11,7; bei Palmin und einigen anderen Handelsmarken Kokosfett dagegen stellten sich diese Werte folgendermaßen:

Palmin 44,8 Cocoïn 44,5 Kokosnußbutter 44,1
Laureol 43,1 Vegetalin 44,2.

Dieselben zeigen also, ähnlich den verschiedenen Buttersorten, unter sich nur geringe Unterschiede.

Vandam hat nun gefunden, daß der Unterschied zwischen den in 60%igem Alkohol löslichen flüchtigen Säuren des Kokosfettes und der Butter sich noch erheblich verschärft, wenn die in Alkohol genannter Konzentration gelösten Säuren durch Wasser, worin sie unlöslich sind, gefällt werden; er erreichte dies auf die Weise, daß er einen aliquoten Teil des nach seinem oben angeführten Verfahren erhaltenen Filtrates zum Teil verdampfte, mehrere Male mit heißem Wasser auswusch, erkalten ließ, schließlich die erstarrten Fettsäuren abfiltrierte, in heißem Alkohol löste und direkt mit $^n/_2$ KOH titrierte. Es ergab sich, daß der Unterschied zwischen den untersuchten Butterproben sich noch mehr verminderte

I. 4,6 II. 5,2 III. 5,0 IV. 4,7

denn er ist nicht größer wie 0,6 ccm gegenüber 1,55 ccm bei der direkten Titration ohne Ausfällen der Fettsäuren mit Wasser, andererseits ist die Differenz zwischen Butter und Kokosfett noch größer geworden: 5,0 im Mittel und 42,0 gegen 11,0 (im Mittel) und 44,2 nach dem ersten Verfahren. Aus dieser Tatsache schließt Vandam, daß seine Arbeitsweise gestatten würde, Kokosfett in Butter bis zu wenigen Prozenten nachzuweisen. Versuche, die ich in dieser Richtung anstellte, zeigten jedoch, daß diese Vermutungen nicht zutreffen.

Nach diesem verbesserten Vandam'schen Verfahren wurden nun die entsprechenden Zahlen der oben angeführten Handelssorten festgestellt. Dieselben sind:

Palmin 43,7 Kokosnußbutter 42,7 Laureol 43,6
Cocoïn 44,1 Vegetalin 42,9.

Da, wie diese Zahlen zeigen, zwischen den einzelnen Kokosfettsorten nur minimale Differenzen bestehen, so wurden die folgenden Versuche nur mit Palmin durchgeführt.

Drei Proben Butter verschiedener Herkunft ergaben nach dem verbesserten Vandam'schen Verfahren:

I. 4,5 II. 4,6 III. 4,0.

Es war nun anzunehmen, daß ein Gemenge aus gleichen Teilen Palmin und Butterprobe I eine entsprechende Mittelzahl ergeben würde. Dies war jedoch ebensowenig wie bei Gemengen der übrigen Butterproben mit Palmin der Fall, sondern es resultierte stets eine weit unter dem Mittel liegende Zahl. Die gleiche Beobachtung machte ich bei der Untersuchung von Butter, welcher 40, 30, 20, 10 und 5% Kokosfett zugesetzt war; die erhaltenen Zahlen liegen weit ab von jenen, die der Theorie nach resultieren sollten; nämlich;

In 60%igem Alkohol bei 15° gelöste Säuren, mit $^n/_2$ KOH titriert und auf 5,0 Fett bezogen:

		Butterprobe I enthaltend:	
Butterprobe I	4,5	50% Palmin	11,7
Palmin	43,7	40 „ „	9,8
		30 „ „	8,9
		20 „ „	7,0
		10 „ „	6,1
		5 „ „	5,2
		Butterprobe II enthaltend:	
Butterprobe II	4,6	50% Palmin	10,7
Palmin	43,7	40 „ „	9,0
		30 „ „	7,6
		20 „ „	5,7
		10 „ „	5,2
		5 „ „	4,9
		Butterprobe III enthaltend:	
Butterprobe III	4,0	50% Palmin	14,1
Palmin	43,7	40 „ „	11,4
		30 „ „	8,2
		20 „ „	6,9
		10 „ „	5,3
		5 „ „	4,7

Es ergibt sich mithin aus dieser Zusammenstellung, daß sich die bei der Untersuchung von Butter mit dem relativ hohen Zusatz von 10 und 20% Kokosfett erhaltenen Zahlen schon so sehr denjenigen der reinen Butter nähern, daß ein sicherer Nachweis eines Zusatzes in der genannten Höhe auch nach diesem verbesserten Vandam'schen Verfahren kaum möglich ist, um so weniger kann ein solcher unter dieser Grenze ermittelt werden.

Zum Vergleiche wurden die oben genannten Gemenge von Palmin mit Butterprobe I, II und III den üblichen allgemeinen Untersuchungsmethoden (Köttstorfer'schen, Reichert-Meißl'schen und Hübl'schen Zahl) unterworfen; beifolgende Tabelle gibt eine Uebersicht über die erhaltenen Resultate.

Butterprobe I.

	Reichert-Meißl	Köttstorfer	Hübl	Vandam
Butterprobe I	28,4	229,4	34,26	4,5
Palmin	8,2	264,2	6,38	43,7
	Butterprobe I enthaltend Palmin:			
50%	19,2	241,6	19,24	11,7
40 „	22,1	239,0	22,36	9,8
30 „	24,4	237,2	24,44	8,9
20 „	26,0	234,5	27,02	7,0
10 „	27,1	232,1	30,62	6,1
5 „	27,9	231,2	32,04	5,2

Butterprobe II.

	Reichert-Meißl	Köttstorfer	Hübl	Vandam
Butterprobe II	24,0	226,8	36,03	4,6
Palmin	8,2	264,2	6,38	43,7
	Butterprobe II enthaltend Palmin:			
50%	16,6	244,8	20,34	10,7
40 „	18,9	240,2	22,19	9,0
30 „	20,9	236,8	25,98	7,6
20 „	22,7	231,9	28,93	5,7
10 „	23,4	228,3	31,64	5,2
5 „	23,8	227,3	33,01	4,9

Butterprobe III.

	Reichert-Meißl	Köttstorfer	Hübl	Vandam
Butterprobe III	30,2	230,6	32,60	4,0
Palmin	8,2	264,2	6,38	43,7
	Butterprobe III enthaltend Palmin:			
50 „	20,3	246,4	18,24	14,1
40 „	21,9	242,9	21,40	11,4
30 „	24,1	239,4	23,06	8,2
20 „	26,8	236,4	26,31	6,8
10 „	28,0	232,8	29,40	5,3
5 „	29,9	229,4	30,32	4,7

Vergleicht man die Werte der Vandam'schen mit jenen der Reichert-Meißl'schen, Hübl'schen und Köttstorfer'schen Methode, so ergibt sich, daß ein Zusatz von Kokosfett in Höhe von 30 und

mehr Prozent nach Vandam immer noch sicherer ermittelt werden kann wie nach Reichert-Meißl, Hübl und Köttstorfer; denn mittelst dieser drei Methoden ist ein solcher Nachweis nicht immer möglich.

In neuester Zeit sind nun noch einige Methoden veröffentlicht worden, die von allen bis jetzt bekannten wohl die aussichtsreichsten sind.

1. Juckenack und Pasternack[1]) machen darauf aufmerksam, daß sehr enge Beziehungen zwischen der Reichert-Meißl'schen und der Verseifungszahl bestehen. Zieht man nämlich von der letzteren 200 ab, so ergibt sich eine der Meißl'schen sehr nahestehende Zahl, die zwischen + 4,25 und — 3,50 schwankt. Bei Kokosfett beträgt diese Differenz ca. — 47, daher kann ein einigermaßen erheblicher Zusatz von Kokosfett zu Butter durch die entsprechenden Differenzschwankungen gefunden werden. Die Bestimmung der Refraktometerzahl allein genügt zum Nachweis einer Fälschung nicht, obwohl eine Butter mit einer wesentlichen + Refraktion Kokosfett in erheblicher Menge nicht enthalten kann. Für den sichersten Weg zum Nachweis eines solchen Zusatzes halten die genannten Autoren die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes der flüchtigen, wasserlöslichen und der nichtflüchtigen, wasserunlöslichen Fettsäuren. Zur Ermittelung dieser Werte geben sie speziell ausgearbeitete Methoden an; aus den erhaltenen Zahlen geht hervor, daß Kokosfett das mittlere Molekulargewicht der flüchtigen, in Wasser löslichen Fettsäuren erhöht und dasjenige der nichtflüchtigen, unlöslichen vermindert.

2. Pollenske gibt ein neues Verfahren[2]) an, indem er folgende Gesichtspunkte in Betracht zieht:

a) Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl,
b) Bestimmung der von ihm so genannten „neuen Butterzahl",
c) Bestimmung des Aggregatzustandes der ungelösten, auf der Oberfläche des Destillates schwimmenden flüchtigen Fettsäuren bei 15°.

Er verseift mit Glyzerin-Natronlauge, nimmt mit 90 ccm Wasser auf, zersetzt mit Schwefelsäure, destilliert innerhalb 19—21 Minuten 110 ccm ab, läßt das Destillat in einem Bade von 15° erkalten und stellt den Aggregatzustand der oben auf schwimmenden, flüchtigen Fettsäuren fest. Bestehen dieselben aus nicht mehr erstarrenden Oeltropfen, so liegt eine mit zehn und mehr Prozent gefälschte Butter vor, flüssige oder nicht mehr oder weniger erstarrende Oeltropfen zeigen reine Butter an. Das Destillat wird nun gemischt, filtriert und die Reichert-Meißl'sche Zahl festgestellt. Dann wird das Kühlrohr, der die Vorlage ersetzende Meßzylinder und diese selbst dreimal mit je 15 ccm Wasser ausgespült und ebenfalls titriert. Die gleiche Operation wird dreimal mit je 15 ccm neutralem 90%igen Alkohol wiederholt. Die gesamten alkoholischen Filtrate werden mit $^n/_{10}$ $Ba(OH)_2$

[1]) Beiträge zur Unters. von Speisefetten: Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 1904, 7, 193—214.

[2]) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt 20, 545—58.

titriert, die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Lauge gibt die „neue Butterzahl" (N. B.-Z.). Sie korrespondiert mit der Reichert-Meißl'schen Zahl. Durch entsprechende Versuche wurde festgestellt, daß ein Zusatz von 10% Kokosfett die N. B.-Z. um ca. 1,0 (im Mittel), ein solcher von 15% sie um ca. 1,6, und ein solcher von 20% sie um 2,1 erhöht. Ein größerer Zusatz bewirkt eine entsprechend erhöhte Steigung des genannten Wertes. Aus diesen Umständen kann der Gehalt der Butter an Kokosfett ungefähr ermittelt werden.

Juckenack und Pasternack haben das Pollenske'sche Verfahren nachgeprüft und gefunden, daß es bei genauem Einhalten der angegebenen Verhältnisse gute Resultate liefert; indessen halten sie zur Erkennung eines Zusatzes von Kokosfett zu Butter die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes der nicht flüchtigen Fettsäuren für zuverlässiger.

Ueber eine titrimetrische Bestimmung der Erdalkalimetalle.

Von E. Rupp und A. Bergdolt.

(Eingegangen den 4. V. 1904.)

Die Unlöslichkeit bezw. Schwerlöslichkeit der Oxalate von Calcium, Strontium und Baryum eröffnet eine einfache Bestimmungsmöglichkeit dieser Metalle mit Hilfe des Resttitrationsverfahrens, wie es der eine von uns in ausgedehnterem Maße zur volumetrischen Metallbestimmung[1]) heranzog.

Man bedient sich zur Fällung betreffender Erdalkalioxalate einer annähernd gesättigten, etwa 3½%igen Lösung von krystallisiertem Ammonoxalat oder der im Wirkungswerte etwa doppelt so starken Normallösung von Oxalsäure. Der Ueberschuß des in bekannter Menge verwendeten Fällungsmittels wird hierauf in einem aliquoten Filtratanteile mittelst Chamäleonlösung zurückgemessen.

Zur Titerstellung der Kaliumpermanganatlösung, welche ca. 3,2‰ig, also annähernd zehntelnormal bereitet und mit entsprechendem Faktor verrechnet wurde, bevorzugten wir das Verfahren von Volhard[2]). Es wurden zu einer mit 5 ccm 25%iger Salzsäure versetzten Jodkaliumlösung 2 = 100 zwanzig Kubikzentimeter der Chamäleonlösung

[1]) Arch. d. Pharm. 241, 435 und E. Rupp: Jodometrische Studien, Habilitationsschrift Freiburg 1903.

[2]) Liebigs Annal. 198, 333.

gegeben und nach 5 Minuten Stehens im verschlossenen Kolben das ausgeschiedene Jod mit $^n/_{10}$ Thiosulfat titriert. Auf diese Chamäleonlösung wurde alsdann die Oxalatlösung gestellt, indem 5 ccm dieser in einem geräumigen Erlenmeyerkolben mit etwa 150 ccm heißem Wasser versetzt und nach dem Ansäuern mit 10—20 ccm verdünnter Schwefelsäure von 20% mit der Chamäleonlösung auf bestehenbleibende Rosafärbung titriert wurden.

In eben derselben Weise wurde die Oxalatresttitration in Filtratteilen der Fällungsgemische vorgenommen, überdies jedoch den Titrationsproben etwa 2 g gepulvertes Manganosulfat nach Zimmermann[1]) zugesetzt, um dem störenden Einflusse event. vorhandener Chlorionen zu begegnen.

Ausgehend von n-Oxalsäure als Fällungsreagens läßt sich bezüglich der Einstellungsverhältnisse zweckmäßig auch umgekehrt verfahren, indem die Permanganatlösung nach Lunge[2]) auf die Oxalsäure eingestellt wird.

Die Filtration der Fällungsgemische ist durch ein doppeltes Faltenfilter ohne Schwierigkeit zu bewerkstelligen, da mit der als vorteilhaft erkannten Heißfällung und Nacherhitzung der Reaktionsgemische eine Körnung des Niederschlages Hand in Hand geht. Schüttelt man die Reaktionsgemische vor der Volumergänzung 1—2 Minuten mit etwas Kieselguhr, so ist unter allen Umständen selbst durch ein einzelnes Filter sofortige Klarheit zu erreichen. Ein kalt gefällter Calciumoxalatniederschlag z. B. ist auf diese Weise ohne weiteres durchlauffrei abfiltrierbar.

Die ersten durchlaufenden Tropfen von Filtrat läßt man wegfließen, um Konzentrationsänderungen infolge von Adsorption durch das Filtrierpapier[3]) zu umgehen.

Bestimmung von Calcium.

In Mohrs[4]) Lehrbuch der Chemisch-Analytischen Titriermethode findet sich bereits die Titration von Calcium als Oxalat aufgezeichnet. Das Oxalat wird nach den Regeln der Gewichtsanalyse gefällt, gesammelt und gewaschen. Der noch feuchte Niederschlag wird vom Filter gespritzt, mit viel verdünnter Schwefelsäure versetzt und die dadurch in Freiheit gesetzte Oxalsäure titriert. Von der indirekten Bestimmung durch Oxalatüberschußmessung im Filtrat wird als unsicher abgeraten.

[1]) Berl. Ber. 14, 779.
[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, 265.
[3]) Ostwald, Anal. Chem. 1901, 23.
[4]) VII. Auflage, S. 238.

Bestand diese Unsicherheit tatsächlich, so mußte ihr eine ganz bestimmte Ursache zu Grunde liegen, denn im Prinzip ist die Resttitration offenbar mit weniger Fehlerquellen behaftet als die Direkttitration, bei der man beim Abspritzen des Niederschlages vom Filter Gefahr läuft, nicht quantitativ zu verfahren oder Filterfasern, also organische Substanz, in das mit Chamäleonlösung zu behandelnde Titrationsmaterial zu verbringen.

Es wurden darum Fällungs- bezw. indirekte Titrationsversuche unter verschiedenerlei Versuchsbedingungen angestellt und dabei ermittelt, daß die Resttitration in der Tat schwankende Resultate liefert, wenn die Oxalatfällung ohne besondere Maßregeln vorgenommen wird. Die erhaltenen Calciumwerte liegen durchweg zu hoch. Es geht also mehr als die stöchiometrisch berechnete Menge Oxalsäure in den Niederschlag. Man kann annehmen, daß es sich um eine mechanische Adsorptionserscheinung handelt; vorliegenden Falles liegt jedoch der Gedanke an eine chemische Bindung sehr nahe, die hier bei der Oxalsäure in einer teilweisen Bildung von Tetroxalat bestände:

$$CaCl_2 + 2\begin{vmatrix} COO\cdot NH_4 \\ COO\cdot NH_4 \end{vmatrix} = 2NH_4Cl + \begin{matrix} NH_4OOC-CO\cdot O \\ NH_4OOC-CO\cdot O \end{matrix}\!\!>\!Ca.$$

Mag die Erscheinung mechanischer oder chemischer Natur sein, sie wird jedenfalls behoben durch ein längeres Auswaschen des Niederschlages mit heißem Wasser, wie die zuverlässigen Resultate der Niederschlagstitration zeigen. Dasselbe ist, wie sich fand, auch erreichbar durch ein etwa drei Minuten langes Aufkochen des Reaktionsgemisches nach vollzogener Fällung. Die so gewonnenen Filtrate geben völlig konstante und ausgezeichnet stimmende Oxalatwerte.

Der Ermittelung dieser Tatsache dienten nachstehende Versuchsreihen, bei denen eine Calciumchloridlösung zur Verwendung kam, deren Gehalt gravimetrisch zu 8,7425 g $Ca^{\cdot\cdot}$ im Liter festgestellt worden war.

Die Resultatberechnung ergibt sich aus den Ansätzen:

$$Ca^{\cdot\cdot} + \begin{vmatrix} COOH \\ COOH \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} COO \\ COO \end{vmatrix}\!\!>\!Ca + 2H^{\cdot};$$

$$1\,Ox = 1\,Ca;$$

$$\frac{Ca}{2} = \frac{Ox}{2} = \frac{KMnO_4}{5};$$

20 g Ca = 31,65 g $KMnO_4$;

2 „ „ = 3,165 „ „ = 1000 ccm $^n/_{10}$ Lösung;

0,002 g Ca = 1 „ „ „

$CaCl_2$-Lösg. ccm	Zusätze	Oxalat-Lösg. ccm	Fällungs-temperat	Gesamt-Volum ccm	$^n/_{10}$ $KMnO_4$-Verbrauch pro Ca
10	NH_3	10	kalt	100	44,43 ccm = 0,08886 g = 101,64 %
10	„	20	„	100	45,02 „ = 0,09004 „ = 102,99 „
20	NH_4Cl	25	„	250	88,83 „ = 0,17766 „ = 101,60 „
20	$NH_3 + NH_4Cl$	25	100°	250	87,43 „ = 0,17486 „ = 100,01 „
10	„	10	100°	100	43,72 „ = 0,08844 „ = 100,01 „

Dasselbe Resultat wie die beiden letzten Versuche ergaben weitere analog angestellte Titrationen, sodaß also hiermit die richtigen Versuchsbedingungen gefunden waren, welche in kurzer Zusammenfassung die folgenden sind:

Man gibt ein geeignetes Volumen der Calciumsalzlösung mit 1—2 g Chlorammonium in einen 100—250 ccm-Kolben, erhitzt auf dem Drahtnetz zum Sieden, setzt Ammoniak in geringem Ueberschusse und sodann langsam unter andauerndem Erhitzen ein bekanntes Volum Ammonoxalat- bezw. Oxalsäurelösung zu. Hernach wird noch ca. drei Minuten weitererhitzt, zwecks Erkaltung in Wasser gestellt, um sodann aufs Volum zu ergänzen und zu filtrieren. In 50—100 ccm Filtrat bestimmt man den Oxalatüberschuß derart zurück, daß mit ca. 150—200 ccm heißem Wasser und ca. 10 ccm verdünnter Schwefelsäure verdünnt und mit Permanganat zurücktitriert wird, nachdem zuvor noch 2—3 g Manganosulfat zugesetzt worden.

Bestimmung von Strontium.

In Anbetracht der merkbaren Löslichkeit des Strontiumoxalates ist dieses gleich dem Baryumoxalat der Niederschlagstitration nach Mohr nicht zugängig. Hingegen sind an Hand des Resttitrationsverfahrens, das keinerlei Waschprozeß erfordert, exakte Resultate zu erlangen. Zu den betr. Versuchen diente eine gewichtsanalytisch bestimmte Strontiumchloridlösung mit 0,0950 g $Sr^{\cdot\cdot}$ in 10 ccm Flüssigkeit. Sämtliche Fällungen wurden wie beim Calcium in der Siedehitze ausgeführt und die Reaktionsgemische hernach noch einige Zeit stehen gelassen. Wie die Tabelle zeigt, wird dadurch die Oxalatabscheidung zu einer vollkommenen.

Berechnung:

$$Sr^{\cdot\cdot} + \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} = \begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix}\!\!>\!Sr + 2H^{\cdot};$$

$$1\,Ox = 1\,Sr;$$

$$\frac{Sr}{2} = \frac{Ox}{2} = \frac{KMnO_4}{5};$$

43,8 g Sr = 31,65 g $KMnO_4$;
4,38 „ „ = 3,165 „ „ = 1000 ccm $^n/_{10}$ Lösung;
0,00438 g Sr = 1 „ „ „

$SrCl_2$-Lösg. ccm	Zusätze	Oxalat-Lösg. ccm	Gesamt-Volum ccm	Steh-dauer Minut.	$^n/_{10}$ $KMnO_4$-Verbrauch pro Sr
10	NH_3	10	100	10	21,58 ccm = 0,09452 g = 99,50 %
10	„	10	100	30	21,80 „ = 0,09545 „ = 100,51 „
10	$NH_3 + NH_4Cl$	10	100	10	21,62 „ = 0,0946 „ = 99,60 „
10	„	10	100	30	21,68 „ = 0,09498 „ = 99,95 „
10	„	20	100	50	21,69 „ = 0,09501 „ = 100,01 „

Die Analyse gestaltet sich somit folgendermaßen:

Ein geeignetes Volum der Strontiumsalzlösung wird in einem 100—200 ccm-Kolben mit 1—2 g Chlorammon auf dem Drahtnetze zum Sieden erhitzt, alsdann mit etwas Ammoniak versetzt, worauf langsam und unter Umschwenken die Oxalsäure- bezw. Oxalatlösung zugegeben wird. Diese werde ziemlich reichlich bemessen, da das Strontiumoxalat in Alkalioxalatlösung wesentlich unlöslicher ist als in reinem Wasser. Nach einer nachträglichen Weitererhitzung von 2—3 Minuten läßt man das Reaktionsgemisch mindestens eine Stunde lang in kaltem Wasser stehen, füllt dann aufs Volum an und mißt das Filtrat genau so wie bei Calcium angegeben mit Permanganat. Zu beachten ist, daß kein allzu kohlensäurehaltiges Ammoniak zur Alkalisierung verwendet wird, da sonst von Strontiumkarbonat herrührende Trübungen auftreten. Solche entstehen ungleich seltener, wenn der Ammoniakzusatz unmittelbar vor der Fällung, also bei Siedehitze gemacht wird und nicht schon zuvor.

Bestimmung von Baryum.

Die angestellten Versuche wurden mit einer Baryumnitratlösung vorgenommen, welche 13,39 g $Ba^{\cdot\cdot}$ im Liter gelöst enthielt. Es wurden Fällungen in der Kälte und bei Siedehitze vorgenommen. Praktisch kommen nur die letzteren in Betracht. Ein Chlorammonzusatz ist der Verhinderung von Baryumkarbonattrübungen, wie sie durch unreines Ammoniak entstehen können, äußerst dienlich. Sehr wesentlich für die Gewinnung guter Resultate ist eine reichliche Bemessung der Erkaltungsdauer zwecks vollkommener Abscheidung des Baryumoxalates.

Berechnung:

$$Ba^{\cdot\cdot} + \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} = \begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix}\!\!>\!Ba + 2H^{\cdot};$$

$$1\,Ox = 1\,Ba;$$

$$\frac{Ba}{2} = \frac{Ox}{2} = \frac{KMnO_4}{5};$$

6,87 g Ba = 3,165 g $KMnO_4$ = 1000 ccm $^n/_{10}$ Lösung;
0,00687 g Ba = 1 „ „ „

Ba-Lösg. ccm	Zusätze	Oxalat-Lösg. ccm	Gesamt-Volum ccm	Stehdauer Stund	$^n/_{10}$ $KMnO_4$-Verbrauch pro Ba
10	$NH_3 + NH_4Cl$	10	100	2	19,25 ccm = 0,1325 g = 98,74%
10	„	10	100	10	19,54 „ = 0,1342 „ = 100,25 „
20	„	20	100	20	38,92 „ = 0,2672 „ = 99,85 „
20	„	25	100	24	38,70 „ = 0,2656 „ = 99,25 „

Kurz zusammengefaßt, sind die Hauptmerkmale, auf die man sein Augenmerk bei Ausführung einer Bestimmung von Baryum richten muß, die folgenden: Man führe die Fällung bei Gegenwart von Chlorammon und Ammoniak in der Siedehitze aus, lasse das Reaktionsgemisch möglichst lange — bis zu 24 Stunden — in Wasser erkalten. Erhält man dann beim Ansäuern der klaren Filtratteile mit Schwefelsäure keine sofortige Trübung, so ist ein befriedigendes Resultat stets zu erwarten.

Des weiteren wurden an obige Titrationen Summenbestimmungen eines Gemisches von zwei Erdalkalimetallen angeschlossen und hernach getrachtet eine Einzelkomponente des Gemisches herauszutitrieren, womit durch Differenzrechnung aus der Summenbestimmung und der Einzeltitration die jeweilige andere Komponente gegeben ist.

Summenbestimmung von Calcium und Strontium.

Die Summenbestimmung der beiden Erdalkalimetalle in gemeinsamer Lösung wurde in derselben Weise ausgeführt, wie die Bestimmung der Einzelkomponenten. Die Mischung der beiden Lösungsgenossen wurde mit Chlorammonium zum Sieden erhitzt, mit wenig Ammoniak versetzt und dann die Fällung mit Oxalatlösung ausgeführt. Nach einstündigem Stehen in kaltem Wasser wurde auf das Volum aufgefüllt und filtriert, worauf aliquote Teile des Filtrats mit Permanganat titriert wurden.

Wie die Tabelle zeigt, und schon beim Strontium erwähnt wurde, ist auch hier ein reichlicher Ueberschuß an Fällungsreagens und mehrstündige Erkaltungsdauer empfehlenswert. Die Berechnung ist konform den bei Calcium und Strontium aufgeführten Daten. Die verwendeten Lösungen waren dieselben wie dort, es entsprechen also

10 ccm $CaCl_2$-Lösung = 0,08742 g Ca = 43,71 ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$
10 „ $SrCl_2$- „ = 0,0950 „ Sr = 21,68 „ „
in Summa 65,39 ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$

Ca + Sr-Lösung	Zusätze	Oxalat-Lösung	Gesamt-Vol.	Stehdauer	$^n/_{10}$ $KMnO_4$-Verbr. pro Ca + Sr
Je 10 ccm	$NH_3 + NH_4Cl$	20 ccm	100 ccm	1 Std.	64,77 ccm = 99,05 %
„ 10 „	„	25 „	100 „	2 „	64,78 „ = 99,06 „
„ 10 „	„	50 „	100 „	2 „	65,57 „ = 100,27 „
„ 10 „	„	50 „	100 „	3 „	65,41 „ = 100,03 „

Die in großer Anzahl unternommenen Versuche an die Summenbestimmung eine Titrationsmethode zu reihen, durch welche nur eines der beiden Metalle berührt worden wäre, blieben ergebnislos, da kein geeignetes Reaktiv gefunden wurde, gegen das sich nicht beide Metalle identisch verhalten hätten.

Bestimmung von Calcium und Baryum.

I. Summenbestimmung. Ist in derselben Weise auszuführen, wie bei Ca + Sr angegeben. Man erhitzt die Lösung im 100 ccm-Kolben mit Chlorammon zum Sieden, gibt etwas Ammoniak hinzu und fällt mittelst Oxalatlösung. Das Reaktionsgemisch bleibt im Minimum 3 Stunden, besser aber bis zu 24 Stunden zur Abscheidung stehen, worauf filtriert und nach Mangansulfatzusatz wie üblich weiter behandelt wird.

Von den verwendeten Lösungen entsprechen im Sinne der bei Ca bezw. Ba gemachten Angaben berechnet,

10 ccm $CaCl_2$-Lösung = 0,08742 g Ca = 43,71 ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$
10 „ $Ba(NO_3)^2$-Lösung = 0,1339 „ Ba = 19,49 „ „

Ca + Ba-Lösung	Zusätze	Oxalat-Lösung	Gesamt-Vol.	Stehdauer	$^n/_{10}$ $KMnO_4$-Verbr. pro Ca + Ba
Je 10 ccm	$NH_3 + NH_4Cl$	30 ccm	100 ccm	30Min.	62,5 ccm = 98,89 %
„ 10 „	„	50 „	100 „	2 Std.	62,79 „ = 99,35 „
10 ccm $CaCl_2$ + 20 ccm $Ba(NO_3)^2$	„	30 „	100 „	3 „	82,31 „ = 99,54 „

II. Einzelbestimmung von Calcium. Eine Titrationsmöglichkeit für dieses Metall bei Gegenwart von Baryumsalzen ließ sich auf die verschiedene Löslichkeit der Sulfate betr. Metalle, bezw. auf das dadurch bedingte verschiedene Verhalten gegen Oxalsäure, begründen. Digeriert man frisch gefällte Sulfatniederschläge von Calcium und Baryum mit Oxalatlösungen, so wird das relativ leichtlösliche Calciumsulfat in unlösliches Calciumoxalat umgesetzt, während

das unlösliche Baryumsulfat keine Neigung zeigt, in das verhältnismäßig leichtlösliche Baryumoxalat überzugehen. Wir behandelten daher eine Sulfatfällung beider Metalle mit einer bekannten Menge Oxalatlösung, und erfuhren aus deren Verbrauch die Quantität umgesetzten Kalksalzes.

Das Verfahren war folgendes:

Eine Mischung von je 10 ccm der schon mehrfach angewandten Ca- und Ba-Lösung wurde im 100 ccm-Kolben auf ca. 50 ccm verdünnt und mit ca. 20 ccm einer etwa 10%igen Natriumsulfatlösung versetzt. Dieser Sulfatfällung wurden alsdann 25 ccm Ammonoxalatlösung zugesetzt und $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei des öfteren umgeschüttelt wurde. Nach einstündiger Erkaltungsdauer war aufs Volum ergänzt und ein aliquoter Filtratteil mit Permanganat wie üblich titriert worden.

Angewandt: 0,087425 g Ca = 100 % = 43,71 ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$
Gefunden: 0,08806 „ „ = 100,72 „ = 44,03 „ „

Das etwas hohe Resultat ließ auf Adsorption von löslichem Oxalat schließen, da solche indes, wie früher ermittelt, durch ein Arbeiten bei Siedehitze vermeidbar ist, so war der Weg zur Erlangung besserer Resultate schon gegeben. Das Sulfatfällungsgemisch wurde auf dem Drahtnetze zum Kochen getrieben und dann die Oxalatlösung langsam zugetropft. Darauf wurde die Erhitzung wie oben auf dem Wasserbade fortgesetzt und weiterverfahren.

$^n/_{10}$ $KMnO_4$-Verbrauch 43,8 ccm = 0,08760 g Ca = 100,2%.

In analoger Weise wurden die Umsetzungsverhältnisse einiger anderer unlöslicher Calcium- und Baryumverbindungen zu Oxalat untersucht. So wurde z. B. eine gemeinsame Fällung als Karbonat mittelst Ammonkarbonat mit Oxalatlösung weiterbehandelt. Dabei zeigte sich, daß das Baryumkarbonat die Umsetzung mitmacht, und zwar in Mengen, die mit der Erhitzungsdauer anwachsen.

No.	$CaCl_2$-Lösung	$Ba(NO_3)_2$-Lösung	10%ige Ammonkarbonat-Lösung	Ammon-Oxalat-Lösung	Erhitzungsdauer	$KMnO_4$-Verbr. auf Ca berechnet
1	10 ccm	10 ccm	10 ccm	25 ccm	30 Min.	93,02%
2	10 „	10 „	10 „	25 „	50 „	100,92 „
3	10 „	10 „	10 „	25 „	60 „	121,01 „
4	10 „	10 „	10 „	25 „	90 „	132,01 „

Umgekehrt zeigte sich bei der Behandlung einer gemeinsamen Phosphatfällung mit Oxalatlösung, daß die Umsetzung zu Calciumoxalat

innerhalb praktisch in Betracht kommender Zeiträume keine vollständige ist.

No.	$CaCl_2$-Lösung	$Ba(NO_3)_2$-Lösung	10%ige Na_2HPO_4-Lösung	Ammon-Oxalat-Lösung	Erhitzungsdauer	Umsetzungswert auf Ca berechnet
1	10 ccm	10 ccm	10 ccm	25 ccm	5 Min.	43,76%
2	10 „	10 „	10 „	25 „	5 „	47,88 „
3	10 „	10 „	10 „	25 „	1¼ Std.	89,31 „
4	10 „	10 „	10 „	25 „	1½ „	94,52 „
5	10 „	10 „	10 „	25 „	5 „	87,84 „
6	10 „	10 „	10 „	25 „	5 „	86,64 „

III. Einzelbestimmung von Baryum. Anstatt das Calcium wie oben als Einzelkomponente zu bestimmen, und das Baryum aus der Differenz zwischen dieser Bestimmung und dem Oxalatsummenwert zu berechnen, läßt sich das Baryum nach der Chromatresttitrationsmethode auch direkt ermitteln. Man verfährt dabei wie folgt: Ein bekanntes Volum ca. 4%iger Kaliumchromatlösung genau ermittelten Thiosulfatwertes wird im 200—250 ccm-Kolben mit einigen Grammen Natriumacetat versetzt und mit Wasser auf etwa 100 ccm verdünnt. Sodann erhitzt man auf dem Wasserbade und gibt unter Umschwenken die Calcium-Baryumsalzlösung hinzu Nach dem Erkalten wird aufs Volum gebracht und filtriert. 50—100 ccm Filtrat werden sodann der Titration unterzogen, indem man 5—10 ccm 25%ige Salzsäure nebst 2 g Jodkalium hinzufügt und nach 5 Minuten mittelst $^n/_{10}$ Thiosulfat das ausgeschiedene Jod titriert.

Da 1 Ba = 1 K_2CrO_4 = 3 J = 3 Thiosulfat entspricht, so ist 1 ccm $^n/_{10}$ Thiosulfat = 0,00458 g Ba.

Angewandt: 10 ccm K_2CrO_4-Lösung = 75,7 ccm $^n/_{10}$ Thiosulfat.

10 ccm $CaCl_2$-Lösung + 10 ccm $Ba(NO_3)^2$-Lösung = 0,1291 g Ba.

$^n/_{10}$ Thiosulfat-Verbrauch pro 50 ccm Filtrat = 9,5 ccm, also pro 250 ccm = 47,5 ccm.

75,7 — 47,5 = 28,2 ccm $^n/_{10}$ Thiosulfat für Ba verbraucht.

0,00458 × 28,2 = 0,129156 g Ba = 100,06%.

Der Baryum-Thiosulfatwert ist im Sinne der Verhältnisse

1 ccm $^n/_{10}$ Thioslft. = 0,00458 g Ba

1 „ $^n/_{10}$ $KMnO_4$ = 0,00687 „ „

in den Baryum-Permanganatwert umzurechnen, d. h. die verbrauchte Kubikzentimeter-Menge von $^n/_{10}$ Thiosulfat ergibt um ein Drittel reduziert das derselben Baryummenge entsprechende Volum von $^n/_{10}$ Permanganat. Letzteres subtrahiert vom Permanganatsummenwerte ergibt die vorhanden gewesene Calciummenge.

Bestimmung von Strontium und Baryum.

I. Summenbestimmung. Der Gesamtoxalatwert einer Strontium-Baryumsalzlösung ist ganz im Sinne der mehrfach beschriebenen Art und Weise ermittelbar. Man erhitzt einen Lösungsteil der beiden Salze mit etwas Chlorammon zum Sieden, macht mit Ammoniak alkalisch und läßt dann ein bekanntes Quantum Oxalat- bezw. Oxalsäurelösung zufließen. Die Erkaltungsdauer bemißt man auf 12—24 Stunden und erhält dann, zumal wenn man an kühlem Orte oder in kaltem Wasser das Absetzen vor sich gehen ließ, stets Filtrate, die beim Ansäuern mit Schwefelsäure klar bleiben.

Versuche, die auf diese Weise selbst einer nur zweistündigen Erkaltungsdauer ausgesetzt worden, lieferten gut brauchbare Werte.

Angewandt: 10 ccm $SrCl_2$-Lösung = 0,09498 g Sr = 21,68 ccm $^n/_{10}$ Pgt.
+ 20 „ $Ba(NO_3)^2$ „ = 0,2678 „ Ba = 38,98 „ „ „
Verbrauch für Sr + Ba = 60,45 ccm $^n/_{10}$ Pgt. = 99,65 %.

II. Die Einzelbestimmung von Baryum konnte mittelst Kaliumchromat auf dieselbe Weise bewerkstelligt werden, wie bei Baryum und Calcium. Auch Strontiumchromat ist im Verhältnis zu Baryumchromat leicht in Wasser, besonders in essigsäurehaltigem, löslich. Bei Zusatz nur von Natriumacetat zum Fällungsgemisch wurde jeweils zu viel Baryum gefunden, was darauf schließen läßt, daß bei der Fällung ein Teil des Strontiums als $SrCrO_4$ mitfiel. Sowie jedoch freie Essigsäure zugegen war, ergab die Titration für 50 ccm Filtrat — es war eine Mischung von je 10 ccm der beiden Lösungen im 250 ccm-Kölbchen verwandt — einen Verbrauch von 9,50 ccm $^n/_{10}$ Thiosulfat. Das Resultat ist also genau übereinstimmend mit demjenigen, das bei der analogen Trennung von Baryum und Calcium erhalten wurde. Wie dort entspricht 1 ccm $^n/_{10}$ Thiosulfat = 0,00458 g Ba und ist in analoger Weise der $^n/_{10}$ Thiosulfatverbrauch in $^n/_{10}$ $KMnO_4$ umzuwerten.

Summenbestimmung von Calcium, Strontium und Baryum.

Im allgemeinen sind auch hier die schon wiederholt erwähnten Punkte zu beachten: Man arbeite nicht in zu verdünnter Lösung, wende einen reichlich bemessenen Oxalatüberschuß an und lasse mehrere Stunden stehen, ehe filtriert und austitriert wird.

1. 10 ccm der $CaCl_2$-Lösung + 10 ccm der $SrCl_2$-Lösung + 20 ccm einer $Ba(NO_3)_2$-Lösung, deren Titer zu 10 ccm = 18,87 ccm $^n/_{10}$ J ermittelt war, wurden im 200 ccm-Maßkölbchen mit ca. 3 g Chlorammon zum Sieden erhitzt, hierauf mit wenig Ammoniak versetzt und mit 50 ccm der Oxalatlösung gefällt. Da ohne besondere Wartedauer abfiltriert worden war, zeigte

das Filtrat mit Schwefelsäure eine leichte Trübung an, die im Resultat als Unterwert auftritt.

Angewandt: 50 ccm Oxalatlösung = 289,40 ccm $^n/_{10}$ Pgt.
Zurücktitriert = 187,10 „ „ „
Verbrauch pro Ba + Ca + Sr = 102,30 ccm $^n/_{10}$ Pgt.

An Erdalkalilösungen in $^n/_{10}$ Pgt.-Wert angewandt:

10 ccm $CaCl_2$-Lösung = 43,71 ccm $^n/_{10}$ Pgt.
10 „ $SrCl_2$-Lösung = 21,68 „ „ „
20 „ $Ba(NO_3)_2$-Lösung = 37,74 „ „ „
Σ = 103,13 ccm $^n/_{10}$ Pgt.

Angewandt:	Gefunden:
103,13 ccm $^n/_{10}$ J.	102,30 ccm $^n/_{10}$ J = 99,19 %.

Versuch 2 wurde im 100 ccm-Kölbchen ausgeführt mit einer Mischung von je 10 ccm der drei Lösungen und 30 ccm Oxalatlösung unter sonst gleichen Bedingungen und zweistündigem Stehen unter Wasserkühlung. 25 ccm des Filtrates, die mit Schwefelsäure angesäuert klar blieben, erforderten 22,38 ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$ = 89,5 ccm pro toto.

An Permanganat (30 ccm Oxalat) angewandt:

173,64 ccm $^n/_{10}$ Lösung
Zurücktitriert = 89,54 „ „ „
Verbrauch pro Ca + Sr + Ba = 84,10 ccm $^n/_{10}$ Lösung

An Erdalkalilösungen waren angewandt worden:

10 ccm $CaCl_2$-Lösung = 43,71 ccm $^n/_{10}$ Pgt.
10 „ $SrCl_2$-Lösung = 21,68 „ „ „
10 „ $Ba(NO_3)_2$-Lösung = 18,87 „ „ „
Σ = 84,26 ccm $^n/_{10}$ Pgt.
Gefunden: 99,81 %.

Titrimetrische Trennung des Baryums von Calcium und Strontium.

Aehnlich wie bei der Bestimmung des Baryums neben Strontium nach der Chromatmethode ist auch hier darauf zu achten, daß die Fällung in starker Verdünnung, heiß und in essigsaurer Lösung vorgenommen wird, da sonst leicht etwas zu hohe Resultate erhalten werden.

Es wurden 10 ccm K_2CrO_4-Lösung im 250 ccm-Kolben auf ca. 150 ccm verdünnt mit einigen Grammen Natriumacetat, sowie etwas Essigsäure versetzt, auf dem Wasserbade erhitzt und das verdünnte Gemisch aus je 10 ccm der wiederholt verwendeten Erdalkalisalzlösungen unter Umschwenken zugesetzt. Nach einstündiger Erkaltungsdauer wurden 100 ccm Filtrat in eine angesäuerte Jodkaliumlösung verbracht und nach fünf Minuten mit $^n/_{10}$ Thiosulfat titriert.

Angewandt: 10 ccm K_2CrO_4 = 75,70 ccm $^n/_{10}$ J
Zurücktitriert = 47,60 „ „

Verbrauch pro Ba = 28,10 ccm $^n/_{10}$ J = 0,128698 g Ba.

Angewandt:	Gefunden:
0,129614 g Ba.	0,128698 g Ba = 99,29 %.

Titrimetrische Bestimmung der alkalischen Erden bei Gegenwart von Magnesium.

Das Magnesium liefert ein relativ leicht lösliches Oxalat, insbesondere bei Gegenwart von Alkalioxalat. Es ließ sich daher vermuten, daß dessen Gegenwart die volumetrische Bestimmbarkeit der Erdalkalien durch Oxalsäure nicht beeinträchtigt. Der Beweis hierfür wurde durch nachfolgende Titrationsversuche erbracht, bei denen durchweg ein erheblicher Zusatz von 10%iger Magnesiumchloridlösung gemacht worden war.

a) Bestimmung von Calcium neben Magnesium.

10 ccm einer $CaCl_2$-Lösung, deren Gehalt 10 ccm = 0,08834 g Ca bekannt war, + 10 ccm Magnesiumchloridlösung wurden mit Chlorammon und Ammoniak zum Sieden erhitzt und dann langsam tropfend mit 25 ccm Ammonoxalatlösung versetzt und noch ca. fünf Minuten weiter erhitzt. Dann wurde die Fällung noch 1 Stunde stehen gelassen und jetzt in der bekannten Weise weiterbehandelt.

Angewandt waren 25 ccm Oxalat = 132,73 ccm $^n/_{10}$ Pgt.
Zurücktitriert = 88,40 „ „ „

Verbrauch pro Ca = 44,33 ccm $^n/_{10}$ Pgt.

Angewandt:	Gefunden:
0,08834 g Ca.	0,08866 g Ca = 100,36 %.

b) Bestimmung von Strontium neben Magnesium.

Eine Mischung von 20 ccm Strontiumchloridlösung, deren Gehalt 10 ccm = 0,09499 g Sr festgestellt war, und 10 ccm Magnesiumchloridlösung wurden mit Chlorammon und Ammoniak zum Sieden erhitzt, hierauf mit 25 ccm Ammonoxalatlösung versetzt. Nach einstündigem Stehen wurde auf 100 ccm aufgefüllt, filtriert und 25 ccm des Filtrates mit Permanganat titriert.

Angewandt waren 25 ccm Oxalat = 132,73 ccm $^n/_{10}$ Pgt.
Zurücktitriert = 89,41 „ „ „

Verbauch pro Sr = 43,32 ccm $^n/_{10}$ Pgt.

1 ccm $^n/_{10}$ Pgt = 0,00438 g Sr; also 43,32 ccm = 0,1897416 pro 20 ccm, pro 10 ccm = 0,0948708 g Sr.

Angewandt:	Gefunden:
0,09499 g Sr.	0,0948708 g Sr = 99,87 %.

c) Bestimmung von Baryum neben Magnesium.

20 ccm Baryumnitratlösung (10 ccm = 0,1339 g Baryum) + 10 ccm Magnesiumchloridlösung wurden im 100 ccm-Kölbchen mit Chlorammon und Ammoniak erhitzt, hierauf tropfenweise mit 25 ccm Oxalatlösung versetzt und noch ungefähr fünf Minuten weiter erhitzt. Nach zweistündigem Stehen unter Wasserkühlung wurde aufs Volum aufgefüllt und in bekannter Weise behandelt.

Angewandt waren 25 ccm Oxalat = 132,73 ccm $^n/_{10}$ Pgt.
Zurücktitriert = 93,84 „ „ „
Verbrauch pro Ba = 38,89 ccm $^n/_{10}$ Pgt.

1 ccm $^n/_{10}$ Pgt = 0,00687 g Ba; 38,89 ccm $^n/_{10}$ P = 0,2671743 g Ba in 20 ccm = 0,1335871 g Ba in 10 ccm.

Angewandt:	Gefunden:
0,1339 g Ba.	0,1335871 g Ba = 99,76 %.

Mitteilungen aus der pharmazeutischen Abteilung des Eidgenössischen Polytechnikums in Zürich.

Ueber das Vorkommen von Phloroglucin in Pflanzen.

Von C. Hartwich und M. Winckel.

(Eingegangen den 11. VI. 1904.)

Es ist ganz allgemein gebräuchlich, verholzte Membranen in Pflanzen durch ihre Rotfärbung mit Phloroglucin und Salzsäure nachzuweisen, indem man annimmt, daß es das in den verholzten Membranen vorhandene Vanillin ist, welches mit Phloroglucin den roten Körper bildet. Andererseits ist es ebenfalls schon längere Zeit bekannt, daß in einer ganzen Anzahl von Pflanzen Rotfärbung auftritt, wenn man Vanillin und Salzsäure auf sie einwirken läßt, und man pflegt diese Reaktion auf Phloroglucin zu deuten, obgleich es bekannt ist, daß auch einige andere Phenole diese Reaktion geben.

Zuweilen tritt schon eine Rotfärbung ein, wenn man ausschließlich Salzsäure einwirken läßt, was zuerst Mulder 1844 beobachtete, und man nimmt dann an, daß Phloroglucin und Vanillin zugleich in der betr. Pflanze vorhanden sind.

Mit der zweiten der genannten Reaktionen hat sich Waage (Ber. d. d. bot. Ges. 1890, S. 281) sehr eingehend beschäftigt und wir haben wegen der Literatur und der Geschichte auf seine sorgfältige Arbeit zu verweisen. Obschon er selbst nachweist, daß bei Einwirkung von Vanillin und Salzsäure

nicht nur bei Gegenwart von Phloroglucin eine Rotfärbung auftritt, sondern auch bei Orcin, Pyrogallol und Resorcin, so schließt er doch überall auf das Vorhandensein von Phloroglucin.

Schon vorher hatte Weselsky (Ber. d. d. chem. Ges. VIII, S. 967 (1875), IX, S. 216 (1876), X, S. 226 (1879) gezeigt, daß Phloroglucin mit Kaliumnitrit und Anilinnitrat oder Toluidinnitrat eine rote Färbung gibt und daß diese bei Katechin, Maclurin und in einem Hopfenauszug ebenfalls auftritt.

Waage zeigte dann weiter, daß in den betr. Pflanzen und an den Orten, wo er Phloroglucin nachwies, zugleich auch Gerbstoff vorhanden sei; er nimmt aber an, daß die rote Farbe wenigstens in den meisten Fällen durch freies Phloroglucin bedingt sei. Außerdem nimmt er gebundenes Phloroglucin an, in Form von Phlorogluciden, die bei der Hydrolyse direkt Phloroglucin abspalten und in Form von Phloroglukosiden, die nach Abspaltung von Zucker erst infolge tiefer greifender Zersetzung Phloroglucin liefern. Versuche, Phloroglucin aus Pflanzen, die starke Rotfärbung gaben, darzustellen, hat Waage nicht unternommen.

Gegen ihn wendete sich denn Moeller (Ber. d. pharm. Ges. 1897, S. 344), der nachzuweisen sucht, daß die mit Vanillin und Salzsäure erhaltene Rotfärbung in allen Fällen den in den Pflanzen vorhandenen Gerbstoffen oder Tannoiden zuzuschreiben sei. Er hat sich bemüht, neben den Tannoiden freies Phloroglucin nachzuweisen, indem er die ersteren mit Eisenchlorid ausfällte, worauf wir später noch zurückkommen. Seine Versuche sind ohne Erfolg gewesen, weshalb er zu dem Schluß kommt, daß Phloroglucin aus der Reihe der Pflanzenstoffe zu streichen sei. Die Möglichkeit, daß in dem Molekül der Gerbstoffe Phloroglucin vorhanden sei, und daß dieses die Reaktion veranlasse, hat er nicht ins Auge gefaßt, sondern lediglich das eventuell frei vorhandene Phloroglucin.

Wie man sieht, stehen sich die Ansichten von Waage und Moeller entgegen, und es erschien nicht uninteressant, zu untersuchen, welche von beiden wohl die richtige sein möchte. Es war der Versuch zu machen, folgende beide Fragen zu beantworten:

1. Ist die Rotfärbung, die in zahlreichen Pflanzen durch Einwirkung von Vanillin und Salzsäure auftritt, auf die Gegenwart von freiem Phloroglucin zurückzuführen?

2. Wenn das nicht der Fall ist, welches sind die Körper, welche die Reaktion bedingen?

Wie wir im folgenden zeigen werden, haben wir die erste Frage überall im verneinenden Sinne beantwortet und die zweite wenigstens soweit, daß wir die fraglichen Körper fast überall einer bestimmten Körperklasse zuweisen konnten. Das Gebiet vergrößerte sich während der Arbeit derartig, daß wir hier und da es vorgezogen haben, uns über seinen Umfang zu orientieren, anstatt bei Einzelheiten stehen zu bleiben. Wir hoffen in kurzer Zeit einige Fragen noch spezieller beantworten zu können.

Es wurde oben schon gesagt, daß Waage u. a. gefunden hatten, daß außer dem Phloroglucin auch andere Phenole, und daß ferner Katechin und Maclurin ähnliche Reaktionen gaben.

Es schien interessant, dieser Spur nachzugehen und zunächst festzustellen, in welchem Umfange die Rotfärbung auftritt; wir erhielten sie in verschiedenen Nuancen bei folgenden Körpern, die sämtlich Phenole sind: Thymol, Guajakol, Resorcin, Cresorcin, Orcin, Pyrogallol, Pyrogalloldimethyläther, Phloroglucin, Oxyhydrochinon, Eugenol, Safrol; sie trat nicht ein bei Phenol, Brenzkatechin, Hydrochinon und Pyrogalloltrimethyläther. Man darf daher die Reaktion nicht mehr als Phloroglucinreaktion bezeichnen, sondern als Phenolreaktion, wenn auch in beschränktem Sinne. Die Versuche, aus der Konstitution dieser Körper zu weiteren Schlüssen zu gelangen, sind einstweilen ohne Resultat geblieben.

Weiter haben wir oben schon gesagt, daß die Weselsky'sche Reaktion auch bei Maclurin und Katechin eintritt, die beide Phloroglucin im Molekül enthalten. Wir erhielten sie bei Phloridzin (liefert Glykose und Phloretin und dieses Phloroglucin neben Phloretinsäure), Maclurin (liefert Phloroglucin und Protokatechusäure), Luteolin (liefert Phloroglucin und Paraoxyphenylessigsäure), Morin (liefert Phloroglucin + Resorcin + Oxalsäure) und Katechin (liefert Phloroglucin + Protokatechusäure). Filizin (liefert Phloroglucin + Isobuttersäure) und Gentisin (liefert Phloroglucin + Essigsäure + Oxysalicylsäure) gaben die Reaktion nicht.

Andere Körper und Stoffe, bei denen wir die Reaktion erhielten, werden später zu besprechen sein.

Weiter war es erwünscht, die Reaktion auch nach der anderen Seite zu prüfen, nämlich festzustellen, inwieweit andere Aldehyde, wie Vanillin, mit Phenolen — in erster Linie natürlich mit Phloroglucin — rote Farbenreaktionen geben.

Schon Nickel (Die Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen 1890) und Ihl (Chem.-Ztg. 1889, S. 264 u. 560) haben darauf aufmerksam gemacht, daß auch andere Aldehyde die Reaktion geben. Wir erhielten sie bei den folgenden: Salicylaldehyd, Anisaldehyd, Tolylaldehyd, Cuminol, Paroxybenzaldehyd, Heliotropin (Piperonal), Zimmtaldehyd, Acetaldehyd, Valeraldehyd, Citral, Citronellal. Während also die Reaktion mit Vanillin-Salzsäure als Reagens auf eine ganze Reihe von Phenolen bezeichnet werden konnte, ist andererseits die Reaktion mit Phloroglucin-Salzsäure ein Reagens auf Aldehyde in beschränktem Sinne. Wie Phloroglucin verhielten sich die anderen genannten Phenole, Tannoide usw. Die Nuancen der

Farbe sind recht verschiedene, sie bewegen sich aber immer auf der Skala orange-rot-violett.

Endlich sei noch darauf hingewiesen, daß auch eine ganze Reihe von Kohlehydraten mit Phenolen und Salzsäure diese Farbe geben. Das Zustandekommen der Reaktion beruht hier auch auf der Bildung eines Aldehyds, des Furfurols. Aus den mitgeteilten Beobachtungen geht zur Genüge hervor, daß man die Reaktion mit Vanillin-Salzsäure nicht mehr als Phloroglucin-Reaktion bezeichnen darf. Hier und da werden wir aber der Kürze halber im folgenden diese Bezeichnung beibehalten.

Um die Frage zu entscheiden, ob überhaupt freies Phloroglucin, wie Waage annimmt, die Reaktion irgendwo bedingt, haben wir eine Reihe von Versuchen, Phloroglucin aus Pflanzenteilen, die besonders starke Reaktion geben, darzustellen, gemacht. Es mußte dabei das Hauptaugenmerk darauf gerichtet werden, den, wie auch Waage angibt, stets neben dem Phloroglucin vorkommenden Gerbstoff zu beseitigen. Die in Betracht kommenden Eigenschaften waren die folgenden: Gerbstoff wird durch basisches und neutrales Bleiacetat gefällt, Phloroglucin nur durch ersteres. Hautpulver entzieht einer Lösung von Gerbstoff denselben, nicht aber Phloroglucin. Ebenso geben Alkaloide und Brechweinstein mit Phloroglucin keine Fällung.

Wir benutzten zunächst die Rinde junger Zweige von *Platanus orientalis*, die mit Ausnahme der Faserbündel der primären Rinde mit Vanillin-Salzsäure starke Rotfärbung gibt, ebenso aber auch auf Gerbstoff reagiert.

$3^1/_2$ kg der fein geraspelten Rinde wurde mit zwei Teilen Alkohol und einem Teil Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit abgepreßt und die Operation so oft wiederholt, bis die Flüssigkeit keine Phloroglucin- und Gerbstoffreaktionen mehr gab. Indessen gelang es nicht, auf diese Weise die fraglichen Körper der Rinde völlig zu entziehen; das war erst der Fall, als wir der Flüssigkeit 1% Salzsäure zusetzten. Die erhaltenen Flüssigkeiten, mit Ausschluß der zuletzt erhaltenen sauren, wurden durch Destillation vom Alkohol befreit und auf 1 *l* eingedampft. Der Rückstand zeigte starke Reaktionen. Beim Ausschütteln der neutralen oder angesäuerten Lösung mit Aether ging der die Reaktionen bedingende Stoff in diesen über. Um schneller zum Ziele zu kommen, wurde die Flüssigkeit mit Glassand zur Trockne gebracht und im Soxhlet mit Aether ausgezogen, der hierbei nichts aufnahm, obschon Versuche ergeben hatten, daß trockenes Phloroglucin im Soxhlet mit Leichtigkeit von Aether aufgenommen wird. Bei der Ausschüttelung der Lösung mit Aether war darnach der betr. Körper überhaupt nicht aufgenommen, sondern eine wässerige Lösung desselben. Es ging

hieraus schon hervor, daß freies Phloroglucin in der Platanenrinde nicht vorhanden war.

Weiter wurde eine Probe des ursprünglichen Auszuges mit Hautpulver stehen gelassen, nach 3 Tagen reagierte die abgepreßte Flüssigkeit nicht mehr mit Vanillin-Salzsäure. Vorversuche hatten ergeben, daß aus einer Lösung von Gerbstoff und Phloroglucin nur der erstere vom Hautpulver aufgenommen wird, das Phloroglucin konnte nach Beendigung des Versuches mit Aether ausgeschüttelt werden.

Drittens wurde eine Probe des Auszuges mit Bleiacetat im Ueberschuß versetzt, erwärmt und filtriert, nach Entfernung des überschüssigen Bleies mit Schwefelwasserstoff reagierte das Filtrat weder auf Gerbstoff noch auf Phloroglucin, während letzteres, wenn es vorhanden gewesen wäre, nicht gefällt worden wäre.

Aus diesen Versuchen ging hervor, daß freies Phloroglucin neben dem Gerbstoff in der Platanenrinde nicht vorhanden war. Um nun den Körper, der die Reaktionen gab, zu erhalten, wurde der mit Bleiacetat erhaltene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelblei abfiltrierte Flüssigkeit gab folgende Reaktionen:

Vanillin-Salzsäure . .	rot,
Weselsky's Reagens .	braun,
Eisensalze	grünlichbraun bis schwarz,
Leimlösung	weißer Niederschlag,
Kodeinlösung	weißer Niederschlag,
Bleiacetat	weißer Niederschlag.

Die Reaktionen kamen ausschließlich dem Platanustannoid zu. Durch vorsichtiges Eindampfen wurde dasselbe als braune Masse erhalten.

Als zweites Objekt dient uns die *Eichenrinde*, deren Tannoid beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure, Brenzkatechin und Phloroglucin liefert.

Das Tannoid wurde nach folgenden Methoden dargestellt: Nach Etti (Monatsh. f. Chem. 1, 264) wurde das Rindenpulver mit Alkohol extrahiert und mit Essigäther ausgeschüttelt. Letzterer wurde abdestilliert, der Rückstand von der ausgeschiedenen Ellagsäure abfiltriert und im Vakuum zur Trockne gebracht. Diesem Rückstand wurde mit Aether Gallussäure und Harz entzogen, der Rest mit Essigäther und Aether extrahiert, wobei das reine Tannoid in Lösung ging und das Phlobaphen zurückblieb.

Nach Löwe (Ztschr. f. analyt. Chem. XX, 210) wurde aus dem alkoholischen Auszug der Rinde des Phlobaphen mit Chlornatrium ausgefällt, die Gallussäure mit Aether ausgeschüttelt und dem Rest durch Ausschütteln mit Essigäther das Tannoid entzogen.

Die Methode Boettingers (Ber. d. d. chem. Ges. XIV, 1598) läßt aus der Rinde die Gallussäure mit Aether extrahieren, dann mit Alkohol ausziehen und aus dem alkoholischen Auszug das Phlobaphen mit Wasser abscheiden.

Hätte die Rinde Phloroglucin enthalten, so müßte dasselbe beim Ausäthern zur Entfernung der Gallussäure mit ausgezogen werden, was nicht geschah, vielmehr gab durchweg das schließlich erhaltene Tannoid die Rotfärbung mit Vanillin-Salzsäure. Zum Ueberfluß wurde auch hier wie bei Platanenrinde versucht, das Phloroglucin durch Behandeln der Auszüge mit Bleiacetat und mit Hautpulver zu isolieren, aber ohne Erfolg.

Das dritte Objekt, das wir untersuchten, war *Chinarinde*. Sie enthält Chinagerbsäure, die bei der Kalischmelze Protokatechusäure liefert, welche mit Vanillin-Salzsäure nicht reagiert und Chinasäure, die bei der Kalischmelze Brenzkatechin liefert, welches ebenfalls nicht reagiert. Trotzdem gibt die Rinde und ihre Auszüge starke Rotfärbung. Die Auszüge der Rinde wurden wie die der Platanenrinde mit Bleiacetat und Hautpulver behandelt. Das Resultat war dasselbe, die Rotfärbung kam einem Tannoid zu, Phloroglucin war nicht nachzuweisen.

Mit genau demselben Erfolg wurden weiter untersucht *Tee*, *Rhabarber* und *Rhizoma Filicis*, die alle mit Vanillin-Salzsäure reagieren. Bei der letztgenannten Droge vermutete ich zuerst, daß es das Filicin sei, welches die Reaktion gibt, da es nach Boehm (Ann. Chem. u. Pharm. 1899, S. 249) ein Derivat des Phloroglucins ist. Indessen gibt reines Filicin die Reaktion nicht. Sie kam in allen Fällen dem Tannoid zu.

Das letzte untersuchte Objekt war *Rhizoma Galangae*. Es ist von den offizinellen Scitamineenrhizomen das einzige, welches mit Vanillin-Salzsäure reagiert. Eine mikroskopische Untersuchung belehrte uns, daß es die Sekretzellen mit braunem Inhalt sind, welche den Körper enthalten, nicht die, welche ätherisches Oel führen. Sie gaben zugleich Gerbstoffreaktion. Gepulvertes Rhizom wurde zunächst mit Benzol im Soxhlet extrahiert, um das ätherische Oel zu entfernen und dann mit Aether, welcher den die Färbung bedingenden Körper aufnahm. Er wurde ebenfalls der Behandlung mit Bleiacetat und mit Hautpulver unterworfen, aber auch hier mit negativem Erfolg, Phloroglucin ließ sich nicht nachweisen.

Wie eingangs gezeigt wurde, ist Moeller geneigt, die Reaktion als typische Gerbstoffreaktion anzusprechen und die bisherigen Resultate brachten insofern eine Bestätigung seiner Ansicht, als stets, wenn die Reaktion eintrat, Gerbstoff zugegen war und der Körper, der die Reaktion gab, stets alle Eigenschaften eines Tannoids hatte. Es fragte

sich nun weiter, ob wirklich, wie man nach Moeller annehmen mußte, alle Tannoide die Reaktion gaben. Die weitere Untersuchung zeigte, daß das nicht der Fall ist, sondern es konnten einige Tannoide aufgefunden werden, bei denen das nicht der Fall war. Es waren die folgenden, wobei wir die betreffenden Drogen nennen, die die Tannoide enthalten:

1. Die Dividivihülsen von *Caesalpinia coriaria Willd.*
2. Die Rinde von *Punica Granatum L.*
3. Die Myrobalanen von *Terminalia Chebula Retz.*
4. Die Blätter von *Hamamelis virginiana L.*
5. Der Kaffee.
6. Die Blätter von *Ilex paraguaiensis St. Hil.*
7. Die Samen von *Strychnos nux vomica L.*
8. Holz und Rinde von *Fabiana imbricata R. et P.*

Sie gruppieren sich folgendermaßen:

I. Gruppe No. 1—4.

Tannoide, die als Derivate der Gallussäure aufzufassen sind.

1. Die Dividivi-Hülsen enthalten Ellagsäure und Gallussäure.
2. Die Granatrinde enthält zwei Tannoide, von denen das eine vielleicht mit der Gallusgerbsäure übereinstimmt, das andere, die Granatgerbsäure, soll mit verdünnder Schwefelsäure Zucker und Ellagsäure, mit Kalilauge gekocht, Gallussäure geben.
3. Die Myrobalanen enthalten Gallussäure, Ellagengerbsäure und Chebulinsäure, die dem Tannin und dem Hamamelitannin nahe verwandt sein soll.
4. Die Blätter von Hamamelis virginiana enthalten Gallussäure und Hamamelitannin.

II. Gruppe No. 5—8.

Tannoide, denen eine Dioxyzimmtsäure zugrunde liegt.

5. Der Kaffee enthält die glykosidische Hexaglykosylzimmtsäure.
6. Die Mateblätter enthalten dasselbe Tannoid.
7. Das Tannoid der Strychnossamen, die Igasursäure, soll dasselbe sein.
8. Das Tannoid der Fabiana imbricata ist dem Kaffeetannoid nahe verwandt.

Versuchen wir diese Resultate dem von Kunz-Krause (Pharm Zentralhalle 1898) aufgestellten System der Tannoide anzupassen, so ergibt sich folgendes:

Die Reaktion mit Vanillin-Salzsäure tritt nicht ein bei folgenden Abteilungen der nicht glykosidischen Tannoide aus der Klasse der Gallotannoide (Derivate der Gallussäure):

1. Den Ausgangsverbindungen oder Tannogenen: Protokatechusäure, Gallussäure, Dioxyzimmtsäure.
2. Den Galloanhydrittannoiden: Digallussäure, Trigallussäure, Ellagsäure, Ellagengerbsäure, Chebulinsäure und das Hamamelitannin.

Die Reaktion tritt ferner nicht ein bei denjenigen glykosidischen Tannoiden, denen kein Phloroglucinmolekül zugrunde liegt und die sich von einer Dioxyzimmtsäure ableiten. Das sind die Tannoide des Kaffee, Maté, der Strychnossamen und der Fabiana imbricata.

Dagegen tritt die Reaktion ein:

1. bei sämtlichen Phloroglykotannoiden,
2. bei dem Eichenrindentannoid,
3. bei dem Chinarindentannoid.

Bei den ersteren erscheint das leicht verständlich, da sie sämtlich Phloroglucin in ihrem Molekül enthalten, freilich nicht in dem Sinne, daß bei ihnen, die glukosidischen Charakter haben, das Phloroglucin die Rolle des abspaltbaren Zuckers spielt. Vielmehr spalten sie sich bei der Hydrolyse zunächst in Zucker und einen zweiten Körper und erst dieser letztere liefert bei weiterer Spaltung Phloroglucin.

Eine scheinbare Ausnahme bilden die beiden anderen zuletzt genannten Tannoide, da sie beide nicht zu den Phloroglykotannoiden gerechnet werden, die Reaktion aber trotzdem geben. Ob das Eichenrindentannoid nicht doch den glukosidischen Tannoiden zuzuzählen ist, steht noch dahin. Jedenfalls liefert sie bei der Kalischmelze neben Brenzkatechin und Protokatechusäure auch Phloroglucin. Aehnlich ist es mit dem Chinarindentannoid.

Wie wir oben sagten, hatte sich gezeigt, daß eine Gruppe von Tannoiden, die Ellagengerbsäure, Ellagsäure, das Hamamelitannin und die Chebulinsäure die Reaktion nicht gaben. Umsomehr fiel es auf, daß eine Anzahl von Gallen, von denen wir annehmen mußten, daß sie Digallussäure, die den genannten nahe steht, enthalten, die Reaktion gaben. Bei den Aleppogallen konnten wir beobachten, daß sie auftritt sowohl in der Außengalle, dem Hauptsitz des Tannoids, wie auch in den Gerbstoffkugeln der Nährschicht der Innengalle. Wir erhielten die Reaktion bei den Aleppogallen und Smyrnagallen, beide auf Quercus lusitanica von Cynips tinctoria erzeugt, ferner bei den Gallen von Cynips argentea und lignicola, beide auf Quercus

pubescens gewachsen, dann bei den chinesischen und japanischen Gallen von Rhus semialata, den Bokharagallen von Pistacia Khinjuk und den sackförmigen Gallen von Distylium racemosum aus Japan. Dagegen trat die Reaktion nicht ein bei den Gallen von Cynips Kollari und den ebenfalls technisch verwendeten, kleinen, rundlichen Gallen von *Tamarix orientalis*, deren Erzeuger noch nicht bekannt ist.

Nach den Angaben von Lindt sollte das Tannin, die Digallussäure, die Reaktion nicht geben, was im Einklang gewesen wäre mit der Tatsache, daß die verwandten Tannoide, wie ich oben sagte, die Reaktion ebenfalls nicht geben. Auffallend war es nun schon, daß Gallen, von denen wir wissen, daß sie reichlich Digallussäure enthalten, die Reaktion trotzdem gaben. Es entstand daher die Frage, ob das Tannin in Wahrheit die Reaktion nicht gibt. Nach Schiff (Berl. B. XV, 1882, S. 2590) durch Erhitzen einer wässerigen Lösung von Gallussäure mit Arsensäure hergestellte Digallussäure gab die Reaktion tatsächlich nicht, dagegen wurde sie erhalten mit sämtlichen käuflichen Tanninen, die wir untersuchen konnten. Es wurde ferner Tannin hergestellt aus Gallen, die die Reaktion gaben und aus solchen, die sie nicht gaben; wie zu erwarten, wurde nur das erstere rot mit Vanillin-Salzsäure.

Um zu ermitteln, welcher Art der die rote Färbung bedingende Körper ist, wurde reinstes, käufliches Tannin, welches die Rotfärbung gibt, mit Benzol, in dem Digallussäure unlöslich sein soll, extrahiert. Das Benzol nahm den rotfärbenden Körper auf und hinterließ ihn in Form von Krystallnadeln. Mehrere Monate fortgesetztes und immer erneuertes Ausschütteln ließ aus derselben Menge Tannin stets neue Mengen des Körpers in Lösung gehen. Der so erhaltene Körper schmolz nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 129—130°, die neutrale Lösung gab folgende Reaktionen: mit Vanillin-Salzsäure violettrote Färbung, mit Eisenchlorid rot, mit oxydhaltigem Ferrosulfat blauschwarz. Mit Kalkwasser geschüttelt, färbt sich die Flüssigkeit zunächst violett, dann braun und schwarz. Silber- und Quecksilbersalze werden reduziert, Bleiacetat gibt einen weißen Niederschlag.

Die Elementaranalyse des Körpers lieferte folgende Werte:

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_8(OH)_8$:
C = 57,91%	57,14%
H = 4,9 „	4,76 „
O = 37,19 „	38,10 „.

Der mit Benzol dem Tannin entzogene Körper hatte sich als „Pyrogallol“ erwiesen.

Durch weitere Versuche konnte dann nachgewiesen werden, daß dieser Körper weder in den Gallen noch im Tannin neben dem Gerb-

stoff existiert, indem der letztere der Lösung mit Hautpulver entzogen und dann das Filtrat auf Pyrogallol untersucht wurde, aber ohne Erfolg. Vielmehr entsteht das Pyrogallol erst successive während der Behandlung des Tannins mit Benzol. Wir sind gegenwärtig beschäftigt, diese interessante Beobachtung weiter zu verfolgen und wollen nur noch darauf hinweisen, daß sie eine Bestätigung der von Günther (1895), Walden (1897) und Isabanjew (1891) ausgesprochenen Ansicht ist, daß das käufliche Tannin nicht einfach Digallussäure ist.

Das Fruchtfleisch von Ceratonia Siliqua und Phönix dactylifera enthält im Parenchym eigentümliche sackförmige, oft durch Runzelung quergestreifte Körper, die bei der ersteren Pflanze durch Flückiger, bei der zweiten durch Tichomiroff aufgefunden sind. Sie geben Gerbstoffreaktionen, werden aber außerdem mit Aetzalkalien unter Lösung blau, mit Ammoniak braun, mit Cochenille violettrot, mit Millons Reagens blaugrün, mit Phenol schmutzig violett, mit Orcein in alkoholischer Lösung rubinrot, mit Jodgrün und Methylenblau blaugrün, mit Osmiumsäure fast momentan blauschwarz, mit konzentrierter Salzsäure und Salpetersäure orangerot, mit Ammoniummolybdat und Schwefelsäure tiefblau, mit Nitroprussidnatrium und Natronlauge zuerst rotbraun dann grün bis blau. Endlich werden sie mit Vanillin und Salzsäure schön rot; sie gehören also in den uns hier interessierenden Kreis.

Sehr bemerkenswert ist ihre große Widerstandsfähigkeit gegen Lösungsmittel; konzentrierte Schwefelsäure hat nach dreitägiger Einwirkung fast den ganzen Schnitt gelöst, nur die in Rede stehenden Körper blieben mit gelbbrauner Farbe zurück. In den Laugen der Aetzalkalien sind sie löslich; behandelt man einen Schnitt mit Natronlauge, wäscht dann bis zum Verschwinden der alkoholischen Reaktion aus und behandelt mit Chlorzinkjod, so färben sich die Zellwände violett und lassen große Tüpfel erkennen. Behandelt man mit Jod-Jodkali, so fallen in manchen Zellen schwach blaugefärbte, verquollene Körner auf, die wohl Stärke sind, welche durch den Einschluß des Zellinhaltes der lösenden Wirkung der Natronlauge z. T. entgangen sind. Außerdem fallen hier und da in den Zellen kleine doppelt brechende Körner auf, die wir für oxalsauren Kalk halten. Wie die mitgeteilten Reaktionen zeigen, haben diese Inhaltskörper ebenfalls Beziehungen zu Gerbstoffen, auffallend ist aber die Blaufärbung mit Aetzlaugen. Die weitere Verarbeitung zeigte, daß es auch hier der Gerbstoff ist, der die Rotfärbung mit Vanillin und Salzsäure gibt. Bei anhaltendem Erhitzen der Droge mit Wasser oder Alkohol hört

die Fähigkeit, sich mit Lauge zu bläuen, auf, ohne daß die Reaktion in dem Rückstand des Auszuges hätte erhalten werden können.

Nach Flückiger sollen die jungen Früchte von Ceratonia Siliqua wohl auf Gerbstoff, aber nicht auf Natronlauge reagieren. Wir haben das nicht bestätigen können, sondern haben schon bei wenige Zentimeter langen Früchten beide Reaktionen, sowie die mit Vanillin und Salzsäure erhalten. Dagegen gaben jüngere Früchte von Phönix dactylifera, reclinata und canariensis Reaktionen mit Eisenchlorid und mit Vanillin-Salzsäure, dagegen nicht mit Natronlauge, diese tritt erst bei halberwachsenen Früchten beim Erwärmen und zwar zunächst als rötliche Färbung auf. Hieraus geht hervor, daß der die beiden ersteren Reaktionen bedingende Körper nicht derselbe ist, der mit Natronlauge reagiert.

In allen bisher behandelten Fällen war, wenn die Reaktion mit Vanillin-Salzsäure eintrat, zugleich Gerbstoff nachzuweisen und es konnte kein Fall aufgefunden werden, in welchem die Reaktion nicht dem Gerbstoff zugekommen wäre. Es folgen nun zum Schlusse einige Fälle, bei denen die Reaktion mit Vanillin-Salzsäure eintritt, die mit Gerbstoff aber ausbleibt.

Acorus Calamus

mag den Uebergang bilden von den Fällen, wo die Reaktion an Gerbstoff gebunden ist, zu denjenigen, wo das nicht der Fall ist. Wenn es hier auch gelingt, die rote Färbung mit Vanillin-Salzsäure zu erhalten und daneben keine Gerbstoffreaktion, so ist es doch zweifellos, daß ein naher Zusammenhang zwischen dem die Reaktion bedingenden Körper und einem Gerbstoff besteht.

Die Angaben der Literatur über einen Gehalt des Rhizoms an Gerbstoff sind auffallend unsicher. Wigand (Lehrbuch der Pharmakognosie 1879, S. 106) nennt die Droge „fast gerbstofffrei". Nach Tschirch-Oesterle (Anatom. Atlas I, S. 31) ist der Gerbstoff durch Eisenchlorid nicht deutlich nachweisbar. Nach Flückiger (Pharmakognosie 3. Aufl., S. 351) ist das Parenchym von Stärkemehlkörnchen erfüllt, welche von Gerbstoff durchdrungen oder begleitet sind. Thoms (Ber. d. d. ch. Ges. 1888, S. 1912) hat aus dem getrockneten Rhizom eine Kalmusgerbsäure dargestellt, die der Chinagerbsäure ähnlich ist.

Wir werden im folgenden zeigen, daß die Gerbstoffreaktionen gebunden sind an charakteristische Zellen des Parenchyms, die sich von dem normalen, stärkeführenden Parenchym und von den etwas größeren Oelzellen, die sich an den Schnittpunkten der schmalen Parenchymplatten finden auch durch ihre Lage unterscheiden. Sie

finden sich zwischen den normalen Parenchymzellen und unterscheiden sich von ihnen durch eine Reihe auffallender Merkmale. Sie sind zuerst von Johow (Untersuchungen über die Zellkerne in den Sekretbehältern und Parenchymzellen der höheren Monokotyledonen, Dissert. 1880, S. 27) gesehen worden.

Sie sind ausgezeichnet durch einem „homogen-gelatinös erscheinenden Inhalt von weißer oder rötlicher Färbung". Nach den Reaktionen mit Kalilauge, Kaliumbichromat und Eisensulfat nimmt Johow an, daß sie stark gerbstoffhaltig sind. Weiter sind sie Vogl (Nahrungs- und Genußmittel 1898, S. 529) aufgefallen, indessen glaubt er ihren Inhalt auch im normalen Parenchym zu erkennen, ähnlich wie das Flückiger getan hat. Er findet einen mehr oder weniger auf Gerbstoff reagierenden Körper, der in den meisten Parenchymzellen sich wohl nur in Spuren vorfindet, etwas reichlicher in den peripheren Gewebslagen und in den Zellgruppen des Grundparenchyms, größtenteils um die Sekretzellen herum. Der Inhalt färbt sich mit Braemer's Reagens rot oder rotorange, mit Eisenchlorid schmutzig braun, mit Methylenblau blau.

Am schönsten treten die Zellen hervor, wie gesagt, durch ihre Rotfärbung mit Vanillin-Salzsäure, außerdem fallen sie im Parenchym auf durch die Abwesenheit von Stärke. Von den Oelzellen unterscheiden sie sich ohne weiteres durch ihre Lage, es ist also nicht daran zu denken, daß sie mit ihnen in irgend einem entwickelungsgeschichtlichen Zusammenhange stehen.

Sie sind uns zuerst aufgefallen in Rhizomen, die in Formalin aufbewahrt waren, sie sind dann schwärzlich gefärbt. Läßt man ein durchschnittenes, frisches Rhizomstück längere Zeit liegen, so wird die Querschnittsfläche hellrot und unter dem Mikroskop erkennt man, daß die in Rede stehenden Zellen Ursache der Färbung sind. Auf sie ist auch die rote Färbung der untersten Teile der Blätter zurückzuführen. Wie schon Johow gezeigt hat, finden sie sich in allen Teilen der Pflanze und zwar schon in den jüngsten Stadien. Ferner haben wir sie bei allen Handelssorten der Droge gefunden, die wir untersuchten, und auch im Rhizom des ostasiatischen Acorus gramineus.

Sie reagieren zu allen Zeiten und in allen Stadien der Entwickelung mit Vanillin-Salzsäure stark. Mit Eisenchlorid tritt keine Reaktion ein bei im Frühjahr gegrabenem Rhizom, im Herbst gegrabene Rhizome lassen nach einigen Stunden Gerbstoffreaktion erkennen, die trockene Droge gibt stets Reaktion darauf. Es geht hieraus hervor, daß der Kalmus einen Körper enthält, der die Reaktion mit Vanillin-Salzsäure gibt, der kein Gerbstoff ist, aber leicht in solchen übergeht oder ihn abspaltet.

Unsere Versuche, den Körper, der die Rotfärbung gibt, zu isolieren, sind noch nicht sehr weit gediehen, sie sollen in diesem Jahr fortgesetzt werden. Wir können bisher folgendes angeben. Im Frühjahr gesammelte Rhizome werden frisch mit Alkohol extrahiert. Der Auszug gibt mit Vanillin-Salzsäure rotviolette Färbung, mit Eisenchlorid reagiert er nicht. Der Auszug wird mit Bleiacetat gefällt, das Filtrat reagiert nicht mehr. Der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelblei abfiltrierte Flüssigkeit gibt die Reaktion, sie enthält außerdem feine Krystallnadeln. Sie wird mit Aether ausgeschüttelt und dieser nimmt einen Körper auf, der mit Vanillin-Salzsäure schön blaugrün reagiert, wogegen die ausgeschüttelte Flüssigkeit nun nicht mehr violett, sondern schön purpurrot reagiert. Beim weiteren Ausschütteln mit Essigäther geht der Körper in diesen über. Von den Krystallen haben Aether und Essigäther nichts gelöst. Der die Rotfärbung bedingende Körper wurde so in Menge von wenigen Zentigrammen in Form einer schmierigen Masse aus 3 Kilo frischem Rhizom erhalten. Wir werden die Untersuchung in diesem Jahr wieder aufnehmen.

Daß aus ihm der Gerbstoff entsteht, geht aus folgender Beobachtung hervor. Läßt man die ursprüngliche Flüssigkeit einige Tage an der Luft stehen oder kocht man sie, so fällt ein brauner Körper (Phlobaphen?) aus und das Filtrat wird nun mit Vanillin-Salzsäure rot.

Katechin.

Auch hier handelt es sich um einen Körper, der kein Gerbstoff ist, aber nahe Beziehungen zu einem solchen zeigt und der ebenfalls mit Vanillin-Salzsäure rot wird. Nach Etti hat das Katechin die Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O_6 \cdot 2\,H_2O$ und entsteht aus 1 Molekül Brenzkatechin und 2 Molekülen Phloroglucin unter Austritt von $2\,H_2O$.

$$C_6H_4(OH)_2 + 2\,C_6H_3(OH)_3 = C_{18}H_{14}O_6 \cdot 2\,H_2O.$$

Nach Kostanecki (Ber. d. d. ch. Ges. 1902. II, S. 2410) kommt ihm die Formel $C_{15}H_9O(OH)_5$ zu.

Harze.

Endlich haben wir eine Anzahl Harze und ähnliche Sekrete geprüft. Wir erhielten die Reaktion bei Drachenblut, Kino und der offizinellen Herabol-Myrrha. Wir erhielten sie nicht bei Bisabol-Myrrha, Aloë, Benzoë, Styrax, Perubalsam, Tolubalsam, Ammoniakum, Asa foetida, Galbanum, Umbelliferen-Opopanax, Burseraceen-Opopanax, Olibanum, Elemi, Mekkabalsam, Mastix, Dammar, Copal und Sandarac. Drachenblut liefert bei der Kalischmelze Phloroglucin. Wir haben dieses Harz dann nach Tschirch und Dieterich (Arch. d. Ph. 1896)

analysiert und gefunden, daß die Reaktion dem Dracoresin und dem Dracoresenharz zukommt, nicht dagegen dem Dracoalban und dem Dracoresinotannol.

Kino liefert nach Hlasiwetz bei der Kalischmelze etwa 9% Phloroglucin, woraus sich das Auftreten der Reaktion erklärt.

Dagegen liefert Myrrha bei der Kalischmelze Brenzkatechin und Protokatechusäure, zwei Körper, die beide die Reaktion nicht gaben. Wir haben das Harz dann nach den Angaben von Tucholka (Ueber die Bisabol-Myrrha. Diss Zürich 1897) und Köhler (Arch. d. Ph. 1890, S. 291) analysiert. Es wurden dargestellt das ätherische Oel, eine freie Harzsäure, zwei gebundene Harzsäuren, von denen die eine ein unlösliches, die andere ein lösliches Bleisalz lieferte und ein Bitterstoff. Von diesen Körpern gab das ätherische Oel und die mit Bleiacetat nicht fällbare Säure mit Vanillin-Salzsäure Rotfärbung.

Wir hoffen diesen mehr orientierenden Mitteilungen bald weitere folgen zu lassen.

Ueber die Gegenwart von Lecithin im Weine.

(Bemerkungen zu der Abhandlung von G. Ortlieb und J. Weirich.)*)

Von Dr. A. Rosenstiehl.

(Eingegangen den 21. VI. 1904.)

Die Entdeckung von organisch gebundenem Phosphor im Weine erhält Wichtigkeit durch den Nährwert, welcher demselben in Gestalt von Lecithin zugeschrieben wird. Diese Entdeckung ist das Verdienst von G. Ortlieb und J. Weirich. Sie lehrt uns, daß die kräftigende Wirkung des Weines nicht allein dem Alkohol zuzuschreiben ist.

Leider ist aber die Gegenwart des Lecithins experimentell bisher nur für einen einzigen Wein festgestellt. Es ist dies ein Wein, der aus trockenen Trauben der Insel Thyra bereitet wurde. Er enthält 15% Alkohol und einen Ueberschuß von Traubenzucker; derselbe soll als Wein für Kranke Verwendung finden. Es handelt sich also zunächst nur um einen Einzelfall. Bei der Bestimmung des organisch gebundenen Phosphors ist den Verfassern ein negatives Resultat aufgefallen, woraus sie wichtige, aber auch unberechtigte Schlüsse ziehen. Als sie nämlich eine Probe dieses Weines bei 80° C. eindampften.

*) Dieses Archiv 242, 138.

konnten sie in dem Rückstande keinen organisch gebundenen Phosphor mehr finden; in Proben, welche bei 50° C. eingetrocknet wurden, erhielten sie dagegen sehr übereinstimmende und befriedigende Resultate. Den Unterschied schreiben die Verfasser dem höheren Wärmegrade zu, und schließen daraus, daß wenig über 50° C. das Lecithin vollständig zerstört wird. Dabei aber vergessen sie, daß sie im ersten Falle den Wein mit kohlensaurem Kalk neutralisiert hatten, was bei den anderen Analysen nicht der Fall war. Sie hatten zwei Bedingungen geändert, und nur der einen Rechnung getragen. Die Grundlage dieses ersten Schlusses ist also nicht experimentell festgelegt und demnach hinfällig.

Trotz dieses mangelhaften Ausgangspunktes, folgern die Verfasser, daß das Pasteurisieren der Weine und das Erhitzen der Moste — Rosenstiehl'sches Verfahren — sicher den Hauptbestandteil des Weines, das Lecithin, zerstören, das sich schon wenig über 50° C. zersetzt. Infolgedessen warnen sie vor diesen Manipulationen im Interesse der physiologischen Wirkung des Weines und verurteilen ohne weiteres die Pasteurisation und die Sterilisation der Moste. Jedoch erkennen sie an, daß beide sicher gute Methoden sind, um die schädlichen Pilze, Ursachen der bekanntesten Weinkrankheiten zu zerstören oder an der Weiterentwickelung zu verhindern. Sie scheinen rationell und angezeigt . . . aber sie hinterlassen ein Gemisch, das, so sehr es auch dem Gaumen des Konsumenten munden mag . . . den Namen Wein, im rein wissenschaftlichen Sinne nicht mehr verdient.

Alle die wichtigen Schlüsse sind aus einer verfehlten Analyse und der Hypothese entstanden: Alle Weine enthalten mehr oder weniger Lecithin! Denn die Verfasser haben nicht etwa einen Wein vor oder nach dem Pasteurisieren analysiert, ebensowenig haben sie einen aus sterilem Moste erhaltenen Wein gegen seinen Kontrollwein untersucht. Alle ihre Folgerungen beruhen lediglich auf der Phosphorbestimmung eines aus trockenen Trauben bereiteten Weines! Zwischen der zu Grunde gelegten Tatsache und den schweren Folgen besteht somit kein Verhältnis.

Es erscheint nicht angezeigt, die angeschuldigten Methoden weiter zu verteidigen. Sie haben ihre Proben abgelegt, und die Dienste, die sie leisten, bewahren ihren Wert. Es soll hier nur dasjenige besprochen werden, was sich auf unsere jetzigen Kenntnisse über die Einwirkung der Wärme auf Lecithin bezieht.

Bekanntlich ist das letztere nur dann gegen Wärme empfindlich, wenn es in konzentriertem Zustande sich befindet, sowie es beim Eindampfen seiner Lösungen oder Emulsionen erhalten wird. Deshalb

wird bei der Analyse der niedrigste anwendbare Temperaturgrad innegehalten und 50° C. nicht überschritten. Ist aber Lecithin in verdünntem Zustande — und in einem solchen nur kann es im Weine erwartet werden — dann ist es merkwürdig beständig.

Für den Wein liegen zwar keine Zahlen vor. Es ist von den Verfassern auch nicht direkt ermittelt worden, ob die Weine überhaupt Lecithin enthalten; es ist daher zu wünschen, daß sie diese Lücke in ihrer Arbeit ausfüllen werden.

Für die Milch aber liegen genaue Angaben vor. (Bordas und Raczkowski CR. T. CXXXVI, S. 56.)

Wird Milch auf 95° C. im Wasserbade erhitzt, so beträgt der Verlust an Lecithin in einer halben Stunde 12%. Die Milch enthält im Liter 0,250 g bis 0,365 g Lecithin. Im Thyrawein haben G. Ortlieb und J. Weirich 0,0352 g Lecithin gefunden. Also ganz vergleichbare Zahlen. Beim Pasteurisieren oder dem Sterilisieren der Moste werden so hohe Temperaturen nie erreicht, und auch die Dauer der Erwärmung beschränkt sich auf wenige Minuten. Demnach ist bei der Einwirkung der Wärme auf Weine oder Moste keine der Bedingungen erfüllt, bei der die Zerstörung des Lecithins auch nur 12% erreichen könnte. Wäre übrigens das Lecithin so empfindlich, wie die Verfasser es schildern, so müßte dasselbe für unsere Nahrungsmittel auch der Fall sein. Denn Eigelb, grüne und trockene Gemüse, Samen, Früchte und Fleisch verdanken der Gegenwart von Lecithin einen Teil ihres Nährwertes. Die Verfasser wären also gleichberechtigt vor dem Kochen dieser Nahrungsmittel zu warnen, um so mehr, da die Temperaturen und besonders die Zeiten bedeutend größer sind als beim Pasteurisieren. Diese einfache Folgerung zeigt nun das Unhaltbare der aufgestellten Schlüsse.

Diese Besprechung kann daher in folgender Weise zusammengefaßt werden:

1. Die Gegenwart von Lecithin in den verschiedenen Weinen ist durch die Verfasser nicht bewiesen worden.
2. Ebensowenig dessen Zerstörung in Weinen durch die Pasteurisation, noch in Mosten durch deren Erhitzen.
3. Es geht im Gegenteil aus den bekannten Tatsachen hervor, daß beim Pasteurisieren oder Sterilisieren der Moste, keine der Bedingungen erfüllt ist, in denen das Lecithin zerstört werden könnte.

Die gewichtsanalytische Bestimmung der Borsäure durch Perforation mit Aether.

Von A. Partheil und J. A. Rose.

(Eingegangen den 27. VI. 1904.)

Ueber die Methode der direkten gewichtsanalytischen Bestimmung der Borsäure durch Perforation mit Aether haben wir zwar schon anderen Ortes[1]) kurz berichtet und haben auch bereits auf die Anwendbarkeit des Verfahrens bei der Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln[2]) hingewiesen. Da aber noch immer die direkten Borsäurebestimmungen als sehr umständlich angesehen werden[3]), so glauben wir, die von uns erhaltenen Resultate, welche im Zusammenhange bisher nur in der Dissertation[4]) des einen von uns niedergelegt sind, nochmals in diesem Archiv veröffentlichen zu sollen. Denn in der Tat macht die Bestimmung der Borsäure nach unserer Methode nicht erheblich mehr Mühe, als eine einfache Fettbestimmung. Von einer Uebersicht über die die Borsäurebestimmung betreffende Literatur können wir hier Abstand nehmen im Hinblick auf die erst kürzlich erschienene Abhandlung von J. Prescher[5]) über *Borsäure in Nahrungsmitteln.* Aus derselben erhielten wir Kenntnis davon, daß die Löslichkeit der Borsäure in Aether bereits von Bellocq[6]) zur Extraktion von Borsäure benutzt worden ist, eine Tatsache, die uns bisher leider entgangen war. Eine gewichtsanalytische Methode ist freilich Bellocq's Verfahren nicht. Die von Prescher vergeblich erstrebte Verwendung des Borylphosphats zur Bestimmung der Borsäure haben inzwischen Mylius und Meußer[7]) realisiert.

Was die maßanalytische Bestimmung der Borsäure anlangt, so haben wir sowohl acidimetrisch unter Zusatz von Glyzerin, als auch jodometrisch bei Verwendung von Mannit brauchbare Ergebnisse gefunden. Wir befinden uns also auch in diesem Punkt in Uebereinstimmung mit Prescher und anderen.

Wir lassen nun zunächst die Untersuchungen über die Borsäure folgen, welche zur Ausarbeitung der Perforationsmethode führten, dann beschreiben wir die Ausführung dieser Methode und werden

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3611.
[2]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 1052.
[3]) Claßen, Ausgew. Methoden d. analyt. Chem. II, 590.
[4]) J. A. Rose, Inaug.-Dissert., Erlangen 1902.
[5]) Dieses Archiv 242, 194.
[6]) Monit. de la Pharm. 1896, 33.
[7]) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 397.

endlich die Anwendung des Verfahrens auf die Untersuchung von Mineralien und von Nahrungsmitteln betrachten.

Verhalten der Borsäure im Weintrockenschranke bei 105°.

Daß sich die Borsäure mit den Dämpfen des Wassers, des Methyl- und Aethylalkohols verflüchtigt, ist allgemein bekannt. Schaffgotsch[1]) gibt aber auch an, daß die *Metaborsäure*, BO_2H, sich langsam, aber vollständig verflüchtige, wenn man sie für sich auf 100° erhitzt. Es handelt sich aber bei Schaffgotsch's Versuchen, der die Borsäure, bezüglich Metaborsäure in offenen Gefäßen auf dem Wasserbade erhitzte, ebenfalls nur um eine Verflüchtigung der Säure mit den Wasserdämpfen. Ganz anders aber stellt sich das Ergebnis, wenn man bei dem Versuche den Zutritt der Wasserdämpfe ausschließt. Wir haben zu diesem Zwecke durch mehrfaches Umkrystallisieren sorgfältig gereinigte Borsäure im gewogenen Kölbchen anhaltend in einem mit Glyzerinlösung beschickten auf 105° eingestellten Weintrockenschrank erhitzt.

In Zeit von 12 Tagen erlitten

0,9685 g BO_3H_3 einen Verlust von 0,2865 g = 29,58%,
0,9235 „ „ „ „ „ 0,2845 „ = 30,80 „,
0,9800 „ „ „ „ „ 0,2880 „ = 29,39 „,

während sich für den Uebergang von BO_3H_3 in BO_2H ein Verlust von 29,05% berechnet.

Der Versuch beweist also, daß mit den Dämpfen des entweichenden Krystallwassers stets etwas Borsäure sich verflüchtigt, sodaß der Gewichtsverlust etwas höher ausfällt, als der berechnete Krystallwassergehalt, daß aber von einer völligen Verflüchtigung der gebildeten Metaborsäure nicht die Rede sein kann, außer wenn man, wie es Schaffgotsch getan hatte, den Wasserdämpfen den Zutritt zu der auf 100° erhitzten Metaborsäure gestattet.

Für die Bestimmung der Borsäure durch Wägung ergibt der Versuch, daß die Borsäure nicht in Form von Metaborsäure gewogen werden kann.

Verhalten der Borsäure gegen Aetherdampf.

Um zu untersuchen, ob Borsäure mit Aetherdämpfen flüchtig ist, wurde eine gewogene Menge Borsäure in das gewogene Kölbchen des später zu beschreibenden Perforationsapparates gebracht, letzterer mit sorgfältig über Natrium getrocknetem Aether beschickt und der Aether mehrere Stunden durch den Apparat destilliert. Nach Beendigung des Versuches zeigte sich, daß das Gewicht der nunmehr im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Borsäure konstant geblieben war. Wasserfreier Aether vermag demnach bei Siedetemperatur Borsäure nicht zu verflüchtigen.

[1]) Poggend. Ann. 107, 427.

Dagegen genügt bereits ein geringer Feuchtigkeitsgehalt im Aether, um nicht unerhebliche Mengen Borsäure zu verflüchtigen.

0,8665 g reine Borsäure wurden in einem Fraktionskolben, der mit einem Katz'schen Aetherkühler verbunden war, mit käuflichem Aether übergossen. Der Aether wurde langsam aus dem Wasserbade abdestilliert und im Kolbenrückstande die Borsäure jodometrisch mit Mannit nach dem Verfahren von Jones[1]) titriert. Auf diese Weise wurden 0,79088 g Borsäure gefunden. Es hatten sich mithin mit den Dämpfen des etwas feuchten Aethers 0,0756 g = 8,62% der vorhandenen Borsäure verflüchtigt.

Verhalten der Borsäure im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure.

0,9575 chemisch reiner krystallisierter Borsäure wurden in einem gewogenen Kölbchen bei 14 mm in einem Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure gehalten. Nach $5^1/_2$ Stunden erwies sich das Gewicht konstant, nach zwei Tagen war eine Gewichtsabnahme von 0,0015 g zu konstatieren, nach acht Tagen zeigte sich keine Aenderung des Gewichts mehr. Die geringe, in acht Tagen nur 0,15% betragende Abnahme des Gewichtes ist wohl auf Rechnung der hygroskopischen Feuchtigkeit zu stellen. Das Ergebnis des Versuches ist folglich, daß man Borsäure im Vakuum über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz trocknen kann, ohne daß dabei ein Verlust von Wasser oder Borsäure stattfindet.

Verhalten von Borsäure und Aether im Vakuum über Schwefelsäure.

Ein Qantum reiner Borsäure wurde in einem Kölbchen genau tariert. Beide wogen 22,6754 g. Die Borsäure wurde nun mit Aether übergossen, dieser im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure abgesogen, und der Rückstand bei einem Vakuum von 12—15 mm getrocknet. Nach Beendigung des Versuchs wog das Kölbchen mit der Borsäure wie beim Beginn 22,6754 g.

Ein zweiter Versuch wurde in der Weise ausgeführt, daß das Uebergießen der Borsäure mit Aether, Absaugen, Trocknen und Wägen fünfmal wiederholt wurde. Auch hier wurde zuletzt das Anfangsgewicht von 22,6760 g wiedergefunden.

Die Versuche ergeben mithin, daß unter den eingehaltenen Bedingungen eine Verflüchtigung von Borsäure mit Aetherdämpfen nicht stattfindet.

Nachdem durch die vorstehenden Versuche die Bedingungen ermittelt waren, unter denen die Borsäure bei Gegenwart von Aether zur Gewichtskonstanz getrocknet werden kann, ohne einen Gewichtsverlust zu erleiden, war es nötig, die Löslichkeit desselben in Aether zu bestimmen. Es wurden Löslichkeitsbestimmungen in wasserfreiem und in wassergesättigtem Aether ausgeführt. (Fortsetzung folgt.)

[1]) Compt. rend. 130, 516.

Signirapparat

allein. Erfindung des Pharmazeut.

J. Pospisil, Stefanau-Olmütz.

Unbezahlbar zum vorschriftsmässigen Signiren der Standgefässe, Schubladen, Preisnotiren etc. liefert schöne, dauerhafte Schilder in allen vorkommenden Grössen in schwarzer, rother und weisser Schrift. **Muster gratis.** Andere Signirapparate sind Nachahmungen. [3

Extr. Filicis Ph. G. IV.

Frisch bereitet.

Dr. Weppen & Lüders,

Blankenburg a. Harz. [5

Schweisshemmend
THEODOR HAHN'S
FLÜSSIGE FORMALINSEIFE
Fl. à 250 gr. Mk. 1.30 | durch die
" " 1000 " " 3.00 | Apotheken.
TH. HAHN & Co. Schwedt a. O.

[6

Prof. Dr. Soxhlet's

Nährzucker

reine **Dextrin-Maltose** mit Verdauungssalzen; ohne Abführwirkung; rationellster Zusatz zur Kuhmilch für die Ernährung gesunder und kranker Säuglinge, vom frühesten Lebensalter an, klinisch bewährt bei acuten und chronischen Verdauungsstörungen. Detailpreis der Büchse von ½ Kilo Inhalt **Mk. 1.50.**

Verbesserte Liebigsuppe in Pulverform.
Die Büchse à ½ Kilo Inhalt **Mk. 1.50.**

Nährzucker-Kakao,

wohlschmeckendes, kräftigendes Nährpräparat für Kinder u. Erwachsene, Kranke u. Genesende. Detailpreis der Büchse von ½ Kilo Inhalt **Mk. 1.80.**

In Apotheken und Drogerien.

Nährmittelfabrik München G.m.b.H. in Pasing.

Nach § 52 der neuen Apotheken-Betriebsordnung muss in jeder homöopathischen Apotheke und in jeder ärztlichen homöopathischen Hausapotheke ein homöopathisches Arzneibuch vorhanden sein.

Wir empfehlen daher aufs Wärmste das vom **Deutschen Apotheker-Verein** herausgegebene

Deutsche homöopathische Arzneibuch

welches dem heutigen Standpunkte der Homöopathie und den Anschauungen der weitaus grössten Mehrheit der deutschen homöopathischen Aerzte entspricht und eine zuverlässige Grundlage für die Anfertigung, Prüfung und Bearbeitung homöopathischer Arzneien bietet.

Bestellungen sind an den

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins
Berlin C. 2, Neue Friedrichstr. 43

zu richten.

Preis eines dauerhaft gebundenen Exemplars (Halbfranz) 6 Mark bei Voreinsendung.

Originalprodukte „Heyden“

von uns in die Medizin eingeführt:

Salicylsäure, salicylsaures Natrium, salicylsaures Wismut, Salol, Creosotal, Duotal, Xeroform, Orphol, Solveol, Itrol, Collargol, Acoin etc.

Neu: **Salocreol** und **Salit,**

zur äußerlichen Behandlung rheumatischer und neuralgischer Erkrankungen. **Salit** außerordentlich billig; **Salocreol** noch von spezieller Wirkung bei Erysipelas faciei, Lymphadenitiden und skrofulösen Drüsenanschwellungen.

Neu: **Gebrauchsfertige Nährklistiere**

nach Prof. Dr. Adolf Schmidt.

Neu: **Calodal,**

leicht assimilierbares Eiweißpräparat zur subkutanen, ganz besonders aber auch zur rektalen Ernährung und zur Darreichung per os als Kraftnährmittel.

Wir fabrizieren in bester Qualität **Acetylsalicylsäure,** in Substanz und als leicht zerfallende Tabletten, **Guajacol,** cryst. und liquid., **Benzonaphtol, Phenacetin, Lactophenin, Hexamethylentetramin, Diacetylmorphinum hydrochlor.** etc.

Chemische Fabrik von Heyden, Radebeul-Dresden.

von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

sämmtlicher Gefässe u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch

Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefässe.

Specialität: Einrichtung v. Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franco, [4

Chemische Fabrik Cotta

E. HEUER

COTTA-DRESDEN

empfiehlt als zuverlässigste Anaesthetica

Aether pro narcosi | **Marke E. H.**

Chloroform. puriss. |

Zu beziehen durch die Medizinal-Drogenhäuser.

Druck von Denter & Nicolas, Berlin C., Neue Friedrichstrasse 43.

ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 242. Heft 7.

BERLIN.
Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.
1904.

Ausgegeben den 11. Oktober 1904.

INHALT.

Seite

A. Partheil und **J. A. Rose**, Die gewichtsanalytische Bestimmung der Borsäure durch Perforation mit Aether (Schluß) 481

F. Kraft, Ueber das Filmaron, die anthelmintisch wirkende Substanz des Filixextraktes 489

C. Mannich, Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Phloroglucintrimethyläther 501

M. Scholtz und **P. Pawlicki**, Die Halogenalkyladditionsprodukte des Sparteïns 513

J. Tröger und **A. Beutin**, Ueber Oleum Pini silvestris und Oleum Pini Strobi 521

K. G. v. Küylenstjerna, Ueber die Galbanumsäure 533

M. Wintgen, Ueber den Nachweis von Hefeextrakt in Fleischextrakt . 537

L. van Itallie und **C. H. Nieuwland**, Ueber den surinamensischen Copaivabalsam 539

D. H. Brauns, Ueber das Sophorin, das Rhamnosid der Blütenknospen von Sophora japonica 547

Derselbe, Ueber das Cappern-Rutin, das Rhamnosid der Blütenknospen von Capparis spinosa 556

Eingegangene Beiträge.

D. H. Brauns, Notiz über das Quercitrin.

L. Rosenthaler, Ueber die Eisenverbindungen der Salicylsäure.

E. Holdermann, Zincum boricum oder oxyboricum.

(Geschlossen den 1. X. 1904.)

Diese Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften (in der Regel monatlich einmal) in einem jährlichen Umfange von 40 bis 50 Bogen. Ladenpreis für den Jahrgang Mk. 12,– .

Alle Beiträge für das „Archiv“ sind an die

Archiv-Redaktion

Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. *E. Schmidt* in Marburg (Hessen) oder Herrn Geh. Med.-Rat Professor Dr. *H. Beckurts* in Braunschweig, alle die Anzeigen u. s. w., überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an den

Deutschen Apotheker-Verein

Berlin C. 2, Neue Friedrichstr. 43

einzusenden.

Anzeigen.

$^1/_1$ Seite zum Preise von M 50.—; $^1/_2$ Seite zum Preise von M 30.—; $^1/_4$ Seite zum Preise von M 20.—; $^1/_8$ Seite zum Preise von M 10.—. Die Grundschrift ist Petit. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 4200 — M 10.—. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv“ entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Bestimmung der Löslichkeit der Borsäure in wasserfreiem Aether.

Die Löslichkeitsbestimmung wurde in folgender Weise ausgeführt: 1 g chemisch reine krystallisierte Borsäure wurde zerrieben und in einer Glasstöpselflasche mit 100 g Aether übergossen. Der Aether war sorgfältig über metallischem Natrium getrocknet und dann unter Abschluß von Feuchtigkeit destilliert. Die Flasche war mit einer Gummikappe verschlossen und wurde mittels einer Turbine 5 Stunden lang derartig in einem Ostwald'schen Thermostaten bei 25° in kreisender Bewegung gehalten, daß die Borsäure in dem Aether stets aufgewirbelt wurde. Nach Ablauf der Rotationszeit wurde mittels eines Druckhebers eine Menge Aetherborsäurelösung in ein gewogenes Kölbchen gebracht. Dieses wurde verschlossen gewogen, der Aether durch Absaugen im Vakuumexsiccator entfernt, die rückständige Borsäure aber getrocknet und gewogen.

22,0365 g Aetherborsäurelösung enthielten 0,0017 g BO_3H_3.
100 g wasserfreier Aether enthielten mithin 0,0077 g BO_3H_3.
Ein Kontrollversuch ergab, daß in 100 g wasserfreiem Aether 0,0078 g gelöst waren.
Als Mittel beider Versuche ergibt sich, daß 100 g wasserfreier Aether bei 25° 0,00775 g Borsäure, BO_3H_3, lösen.

Bestimmung der Löslichkeit der Borsäure in wassergesättigtem Aether.

Der zu diesen Bestimmungen verwendete Aether war zuvor durch Schütteln mit einer überschüssigen Menge Wasser gesättigt worden, im übrigen wurde genau wie bei dem vorigen Versuche verfahren.

15,7510 g Aetherborsäurelösung enthielten 0,0380 g BO_3H_3. 100 g wassergesättigter Aether enthielten somit 0,2412 g BO_3H_3. Ein Kontrollversuch ergab 0,2370 g BO_3H_3 in 100 g wassergesättigtem Aether.
Als Mittel beider Versuche ergibt sich, daß 100 g wassergesättigter Aether bei 25° 0,2391 g Borsäure, BO_3H_3, lösen.

Borsäure ist demnach in wassergesättigtem Aether nicht gerade leicht löslich, immerhin aber erheblich leichter löslich, als in reinem Aether.

Bestimmung des Teilungsverhältnisses zwischen $^1/_{10}$ N.-Borsäurelösung und Aether.

In eine 100 ccm fassende und auf $^1/_{10}$ ccm geteilte Scheidebürette, welche unten mit Glashahn, oben mit Glasstopfen versehen war, wurden 50 ccm $^1/_{10}$ N.-Borsäure gegeben. Dann wurde mit Aether genau bis zum Teilstriche 100 aufgefüllt. Durch etwa hundertmaliges Hin- und Herneigen wurden die beiden Flüssigkeitsschichten miteinander gemischt. Nach viertelstündigem Stehenlassen wurde die ätherisch-wässerige und die mit Wasser gesättigte ätherische Schicht abgelesen und die Temperatur bestimmt. Von der mit Wasser gesättigten Aetherschicht wurden 20 ccm in ein gewogenes Kölbchen gebracht, über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum der Aether mit der Saugpumpe abgesaugt und nach völligem Trocknen im Vakuum die rückständige Borsäure gewogen.

	Versuch I	Versuch II
Temperatur	26°	17°
Borsäurelösung in äthergesättigtem Wasser	53,6 ccm	54,6 ccm
Borsäurelösung in wassergesättigtem Aether	46,1 „	44,4 „
20 ccm der letzteren enthielten Borsäure	0,0025 g	0,0025 g
Die Borsäurelösung in wassergesättigtem Aether enthielt Borsäure	0,00576 „	0,00555 „
1 ccm derselben enthielt Borsäure	0,000125 „	0,000125 „
Die Borsäurelösung in äthergesättigtem Wasser enthielt Borsäure	0,30438 „	0,3046 „
1 ccm derselben enthielt Borsäure	0,00567 „	0,005578 „
Mithin Teilungsverhältnis	1 : 45,37	1 : 44,62.

Das Teilungsverhältnis zwischen wässeriger Borsäurelösung und Aether ist demnach keineswegs ein günstiges. Um einer wässerigen Borsäurelösung die Borsäure quantitativ durch Perforation mit Aether entziehen zu können, erschien es daher nötig, einen Perforationsapparat zu konstruieren, der eine möglichst innige Berührung des Aethers und des Wassers gestattete.

Perforationsapparat zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Borsäure.

Der nebenstehend abgebildete Perforationsapparat, der von der Firma C. Gerhardt, Marquarts Lager chemischer Utensilien in Bonn bezogen werden kann, hat sich uns für die gewichtsanalytische Bestimmung der Borsäure durch Perforation mit Aether bewährt.

Der wesentlichste Teil des Apparates ist das Spiralrohr, welches zur Aufnahme der zu perforierenden Borsäurelösung bestimmt ist und um das etwa fingerdicke Steigrohr für die Aetherdämpfe angeordnet ist. Oben erweitert sich die Spirale in eine Kugel, in der die Scheidung der wässerigen und ätherischen Lösungen stattfinden soll; die Kugel steht durch ein dünnes Rohr mit dem Steigrohr in Verbindung. Das Steigrohr mündet oben seitlich in ein trichterartiges Gefäß, welches oben mit dem aufgeschliffenen Kühler versehen ist, unten aber sich in ein dünnes Rohr verjüngt, welches mit einer Tülle in das untere Ende der Spirale mündet und den aus dem Kühler tropfenden Aether in die zu perforierende Lösung zu führen bestimmt ist. Unten ist das Steigrohr an ein Kölbchen angeschliffen. Derartiger Kölbchen läßt man sich zweckmäßig mehrere für denselben Perforator anfertigen.

Ausführung der Perforation.

In das spiralförmig gewundene Rohr wird durch Eingießen in die den Kühler tragende Oeffnung die mit Salzsäure sauer gemachte Borsäurelösung gebracht, die höchstens bis zur Kugel reichen darf; dann gibt man vorsichtig soviel frisch rektifizierten Aether hinzu, daß der durch die Borsäurelösung perlende Aether die Kugel nahezu anfüllt, beschickt das gewogene Kölbchen mit etwa 20 ccm des gleichen Aethers und erhitzt nun auf dem Wasserbade oder mit Mikrobrenner auf dem Drahtnetze derart, daß der Aether so flott siedet, daß von dem aus dem Kühler abfließenden Aether nicht mehr einzelne Tropfen wahrgenommen werden können. Es ist zweckmäßig, zwischen Spirale und Kölbchen eine Asbestscheibe anzubringen, damit die vom Wasserbade ausstrahlende Wärme den im Spiralrohr befindlichen Aether nicht zum Sieden bringt, was an heißen Sommertagen bisweilen geschieht und natürlich ein Uebersteigen der zu extrahierenden Lösung in das Kölbchen zur Folge hat.

Wir pflegen 18 Stunden zu perforieren, dann das zweite gewogene Kölbchen unterzusetzen und uns durch etwa zweistündige Perforation von der Beendigung der Analyse zu überzeugen. Das die ätherische Borsäurelösung enthaltende Kölbchen wird in einen Glockenexsiccator über Schwefelsäure gebracht, der außerdem ein Schälchen mit gebranntem Kalk enthält. Bei einem Vakuum von 12—15 mm wird der Aether abgesogen und die zurückbleibende Borsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Sie wird als BO_3H_3 zur Wägung gebracht.

Die Borsäurelösung darf weder Schwefelsäure, noch Phosphorsäure, Salpetersäure oder größere Mengen Eisen enthalten. Gelegentlich beobachteten wir, daß auch Zinkchlorid in den Aether übergeht. Daß arsenige Säure einer wässerigen Lösung mittels Aether entzogen werden kann, hat schon Selmi[1]) beobachtet. Wir fanden, daß man arsenige Säure sogar aus alkalischer Lösung ausäthern kann. Alle diese Stoffe lassen sich aber leicht vermeiden oder beseitigen. Schwefelsäure beseitigt man mit Chlorbaryum, Phosphorsäure nach Polenske's Angaben als Ferriphosphat. Salpetersäure kann durch Glühen des alkalischen Verdampfungsrückstandes unschädlich gemacht werden, größere Mengen Eisen können durch Zusatz der berechneten Menge Ferrocyankalium als Berlinerblau entfernt werden usw.

Wir haben die Methode zur Analyse der verschiedensten Borsäure enthaltenden Mineralien mit gutem Erfolge angewendet, so bei Boracit, Eisenboracit, Sulfoborit, Borocalcit, Boronatrocalcit, Colemannit,

[1]) Gazz. chim. Ital. 10, 431.

Pandermit, Pinnoit, Lüneburgit, Larderellit, Ludwigit, Homilith, Axinit, Datolith und Turmalin.

Bei den nur Ca, Mg, Na, Cl und Borsäure enthaltenden Mineralien Boracit, Borocalcit (Hayesin), Boronatrocalcit (Ulexit), Colemannit, Pandermit und Pinnoit, ebenso bei dem Lardarellit kann die Perforation direkt in der salzsauren Lösung des Minerals vorgenommen werden.

Bei dem Pinnoit, $MgB_2O_4 + 3H_2O$, wurde beispielsweise folgendermaßen verfahren.

4 g der feingepulverten Substanz wurden im Kolben am Rückflußkühler mit 8 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und nach dem Erkalten auf 200 ccm aufgefüllt.

Je 20 ccm dieser Lösung, enthaltend 0,4 g Pinnoit, wurden mit Aether perforiert. Sie lieferten:

1. 0,3075 g = 76,85% BO_3H_3 = 43,37% B_2O_3.
2. 0,3030 „ = 75,82 „ „ = 42,62 „ „.

Die Titration der gewogenen Borsäure nach dem jodometrischen Mannitverfahren ergab in beiden Fällen 42,32% B_2O_3.

In 25 ccm der Pinnoitlösung wurde in üblicher Weise die Magnesia bestimmt und 25,03% MgO gefunden.

Die Formel $MgB_2O_4 + 3H_2O$ erfordert 42,57% B_2O_3 und 24,54% MgO.

Enthält das Mineral Sulfate, so geht bei der Perforation der salzsauren Lösung etwas Schwefelsäure in den Aether hinein. Dann gelingt es nicht, die Borsäure zum konstanten Gewicht zu trocknen. Man muß deshalb die Schwefelsäure mit Chlorbaryum ausfällen. Ein Ueberschuß von Chlorbaryum schadet hierbei nicht, wie wir durch einen besonderen Versuch feststellten.

Ein geringer Eisengehalt der salzsauren Lösung des Minerals kann vernachlässigt werden bei der Borsäureextraktion. Ein Eisenboracit, der bei der Analyse 60,32% B_2O_3, 27,45% MgO, 0,73% FeO zeigte, lieferte eine Borsäure, deren Lösung bei der Prüfung mit Ferrocyankalium erst nach einiger Zeit eine ganz schwache Bläuung zeigte. Eisenreichere Lösungen müssen vor der Perforation enteisent werden. Wir verfuhren zu dem Zwecke beispielsweise bei dem Ludwigit in folgender Weise.

4,6512 g des fein gepulverten Erzes wurden am Rückflußkühler mit Hilfe von konzentrierter Salzsäure und Kaliumchlorat gelöst und die Lösung mit Wasser auf 250 ccm aufgefüllt.

Da ein Vorversuch zeigte, daß der Aether das hier in reichlicher Menge in der Lösung vorhandene Eisenchlorid mit Leichtigkeit auszog, wurde in 10 ccm der Lösung der Eisengehalt jodometrisch bestimmt. Danach enthielt der Ludwigit 48,63% Fe_2O_3. 50 ccm obiger Lösung von Ludwigit in Salzsäure wurden nun mit 50 ccm einer Lösung der

zur Ausfällung des Eisens berechneten Menge Ferrocyankalium versetzt. Dadurch wurde alles Eisen als Berlinerblau abgeschieden. Man ließ in geschlossenem Kolben über Nacht absetzen und filtrierte durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß. Je 25 ccm des Filtrates, entsprechend 0,2326 g Ludwigit, wurden behufs Bestimmung der Borsäure mit Aether perforiert. Es wurden erhalten:

1. 0,0591 g = 25,40% BO_3H_3 = 14,33% B_2O_3.
2. 0,0590 „ = 25,38 „ „ = 14,31 „ „.

In 25 ccm der salzsauren Lösung wurde eine Magnesiumbestimmung ausgeführt und 25,37% MgO gefunden.

Um zu ermitteln, ob Phosphorsäure durch Aether extrahiert wird, wurde eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von 1 g Natriumphosphat in 20 ccm Wasser mit Aether perforiert. Nach drei Stunden wurde der Aether verdunstet. Der Rückstand erwies sich durch die Molybdänreaktion als Phosphorsäure. Bei der Untersuchung phosphorsäurehaltiger Borate muß demnach die Phosphorsäure vor der Perforation entfernt werden. Wir bedienten uns dazu des von Polenske empfohlenen Eisenchlorids und verfuhren zum Beispiel beim Lüneburgit folgendermaßen:

5 g gepulverter Lüneburgit wurden mit 5 ccm Salzsäure am Rückflußkühler gelöst, die Lösung mit Wasser auf etwa 100 ccm verdünnt und durch Hinzufügen von Ferrichlorid in geringem Ueberschuß die Phosphorsäure als Ferriphosphat ausgefällt. Das überschüssige Eisenchlorid wurde durch Alkalischmachen mit Natronlauge beseitigt. Von dem entstandenen Niederschlage wurde abfiltriert, der Niederschlag ausgewaschen, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und zu 200 ccm aufgefüllt.

20 ccm der salzsauren Lösung, enthaltend 0,5 g Lüneburgit, lieferten bei der Perforation mit Aether 0,1310 g = 26,2% BO_3H_3 = 14,78% B_2O_3. Die Formel $3MgO \cdot B_2O_3 \cdot P_2O_5 + 8H_2O$ verlangt 14,66% B_2O_3.

Der Datolith, $H_2Ca_2B_2Si_2O_{10}$, gehört zu den mit Salzsäure aufschließbaren Borosilikaten. Von demselben wurden 3,5 g höchst fein pulverisiert und im Kolben am Rückflußkühler mit rauchender Salzsäure aufgeschlossen. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde filtriert, die gallertige Kieselsäure gut ausgewaschen und das Filtrat auf 200 ccm aufgefüllt.

20 ccm der Lösung, entsprechend 0,35 g Datolith, lieferten bei zwei Extraktionen je 0,1365 g = 39,0% BO_3H_3 = 22,0% B_2O_3. Die Formel verlangt 21,82%.

Axinit läßt sich mit Säuren nicht aufschließen. Daher wurden 4,995 g des feinst gepulverten Minerals mit der vierfachen Menge Natriumkaliumkarbonat geschmolzen. Die erkaltete Schmelze wurde fein gepulvert und im Kolben am Rückflußkühler unter Zusatz von rauchender Salzsäure und Kaliumchlorat erwärmt. Die Lösung wurde abfiltriert, der Rückstand nochmals im Mörser fein gerieben und wie oben behandelt. Die gemischten Filtrate wurden schließlich auf 300 ccm aufgefüllt.

In einem Teil der Lösung wurde das Eisen jodometrisch bestimmt. Ein anderer Teil wurde mit der aus dieser Eisenbestimmung sich ergebenden Menge Ferrocyankaliumlösung versetzt und ein aliquoter Teil der vom Berlinerblau abfiltrierten Lösung zur Bestimmung der Borsäure verwendet.

Die Titration der Lösung ergab 18,14 % Fe_2O_3 in dem Axinit. 50 ccm unserer Axinitlösung bedurften zur Ausfällung des Eisens 27,01 ccm unserer Ferrocyankaliumlösung. In 77,01 ccm waren enthalten 0,8325 g Axinit, in den zur Perforation angewendeten 20 ccm Filtrat mithin 0,2162 g Axinit. In zwei übereinstimmenden Versuchen wurden daraus erhalten 0,0265 g = 12,25 % BO_3H_3 = 6,91 % B_2O_3.

Die Analyse des Axinits lieferte gleichzeitig den Beweis, daß auch die Gegenwart von Aluminium und Mangan nicht störend bei der Bestimmung der Borsäure wirkt.

In ganz analoger Weise, wie bei dem Axinit, wurde in einem schwarzen Turmalin von Smarum in Norwegen die Borsäure bestimmt und in zwei Bestimmungen 11,73 bezw. 11,52 % B_2O_3 gefunden.

Zur Bestimmung der Borsäure in Nahrungsmitteln haben wir das Verfahren bisher bei Milch, Fleisch und Margarine erprobt. Dabei verfuhren wir folgendermaßen:

1. Bestimmung der Borsäure in Milch.

50 ccm der mit einer bekannten Borsäuremenge versetzten Milch wurden durch Hinzufügen von 1 g entwässerter Soda alkalisch gemacht und in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Trockenrückstand wurde nun zuerst mit kleiner Flamme verkohlt, dann weiß gebrannt. Die Asche wurde mit Wasser aufgenommen und das Filtrat mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt; zur Abscheidung von Phosphorsäure wurden einige Tropfen Eisenchlorid hinzugefügt und mit Alkalilauge das überschüssige Eisenchlorid ausgefällt. Die Flüssigkeit wurde nun auf dem Dampfbade erwärmt, der Niederschlag abfiltriert und mit heißem Wasser gut ausgewaschen.

Das alkalische Filtrat wurde sodann auf dem Wasserbade auf etwa 10—15 ccm eingedampft, nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert und nun mit Aether perforiert.

Auf diesem Wege wurden gefunden:

1. 0,0345 g statt 0,0310 g Borsäure (BO_3H_3).
2. 0,0620 „ „ 0,0620 „ „ „
3. 0,0931 „ „ 0,0930 „ „ „

2. Bestimmung der Borsäure in Hackfleisch.

20 g selbstbereitetes Hackfleisch wurden mit einer bekannten Menge Borsäure versetzt, jeder Probe 1 g entwässertes Natriumkarbonat hinzugefügt und die Substanz in einer Platinschale zuerst

auf dem Wasserbade, dann im Trockenschrank getrocknet. Der Trockenrückstand wurde erst mit kleiner Flamme verkohlt, dann im Muffelofen vollständig verascht und die Asche mit heißem Wasser ausgezogen. Das etwa 100 ccm betragende Filtrat wurde mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, behufs Abscheidung der Phosphorsäure soviel Eisenchlorid (etwa 10 Tropfen) hinzugefügt, daß eine schwach gelb gefärbte Lösung entstand, welche zur Beseitigung des Eisenüberschusses mit Natronlauge übersättigt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde auf dem Wasserbade erhitzt und dann filtriert. Der Niederschlag wurde mit heißem Wasser gut ausgewaschen und das schwach alkalische Filtrat auf 10—15 ccm eingedampft. Nach dem Erkalten wurde es mit Salzsäure angesäuert und dann mit Aether perforiert. Dabei wurden gefunden:

1. 0,0615 g statt 0,0620 g Borsäure (BO_3H_3).
2. 0,0920 „ „ 0,0930 „ „ „
3. 0,1245 „ „ 0,1240 „ „ „

In drei anderen Proben käuflichen Hackfleisches wurden bei der gleichen Behandlungsweise gefunden:

1. 0,1388 g statt 0,0620 g, also mehr 0,0768 g Borsäure (BO_3H_3).
2. 0,1685 „ „ 0,0930 „ „ „ 0,0755 „ „ „
3. 0,1985 „ „ 0,1240 „ „ „ 0,0745 „ „ „

Bei 2 wurde die gewogene Borsäure alkalimetrisch, bei 3 jodometrisch titriert und dabei 0,1681 bezw. 0,1988 g gefunden. Es war also im Mittel in diesen drei Proben 0,0756 g BO_3H_3 mehr gefunden worden, als wir zugesetzt hatten. Als Grund für diese Erscheinung stellte sich schließlich heraus, daß das Hackfleisch bereits von dem Lieferanten einen entsprechenden Borsäurezusatz erhalten hatte.

3. Bestimmung der Borsäure in Margarine.

Nachdem Vorversuche ergeben hatten, daß das klare, filtrierte Margarinefett von Borsäure oder Borax enthaltender Margarine keine Borsäure enthält, daß ferner in den mit Wasser und Petroläther gewaschenen Flocken von Kasein usw., welche sich beim Schmelzen der Margarine abscheiden, nur Spuren von Borsäure enthalten sind, konnte diese der Margarine durch Ausschütteln mit warmem Wasser im Scheidetrichter oder durch Ausschmelzen, Absetzenlassen, Abkühlen und Abgießen der wässerigen Lösung entzogen werden. Wir ziehen diesen letzteren Weg vor.

50 g Margarine werden unter Zusatz von etwa 20 ccm Wasser in einem Becherglase geschmolzen. Nachdem sich die wässerige Lösung unter dem geschmolzenen Fett abgesetzt hat, bringt man dieses durch

Einstellen in kaltes Wasser oder den Eisschrank zum Erstarren, sticht dann an zwei gegenüberliegenden Punkten der erstarrten Fettschicht mit einem Glasstab Löcher durch die Fettschicht und gießt durch das eine derselben die wässerige Lösung ab. Diese Operationen werden noch dreimal mit je etwa 20 ccm Wasser wiederholt, die vereinigten Flüssigkeiten alkalisch gemacht, eingedampft und verascht. Die Aschenrückstände werden in Wasser gelöst, mit Salzsäure übersättigt und mit Aether perforiert. Dabei wurden gefunden:

1. 0,0512 g Borsäure (BO_3H_3).
2. 0,0512 „ „ „

Dieselbe Margarine lieferte beim Ausschütteln im Scheidetrichter mit heißem Wasser

3. 0,0488 g Borsäure (BO_3H_3).
4. 0,0490 „ „ „

Die Borsäure pflegt der Margarine in den Fabriken beim Salzen in Form von Borax zugesetzt zu werden. Da dabei mehr oder weniger viel Wasser aus der Margarine herausgedrückt wird, ist der Gehalt des fertigen Produktes im voraus nicht genau zu bestimmen. Der Gehalt der vorliegenden Margarine an Borax berechnet sich aus den ersten beiden Bestimmungen zu 0,157, aus dem Mittel der beiden anderen zu 0,151%.

Unsere Methode der Borsäurebestimmung ist zweifellos bequemer und exakter als alle übrigen bisher bekannten gewichtsanalytischen Methoden. Außerdem läßt sich die Reinheit der zur Wägung gebrachten Borsäure überaus leicht kontrollieren. Man braucht sie nur durch mehrmals wiederholtes Abdampfen mit reinem frisch rektifizierten Methylalkohol zu verjagen und dann einen etwaigen nichtflüchtigen Rückstand zu trocknen, zu wägen und von dem Resultat in Abzug zu bringen. Die Ausführung einer Borsäurebestimmung durch Aetherperforation erfordert freilich ziemlich lange Zeit, man kann aber gleichzeitig eine ganze Anzahl Bestimmungen ausführen, die noch dazu die Aufmerksamkeit und Tätigkeit des Analytikers nicht ständig in Anspruch nehmen. Die maßanalytischen und kolorimetrischen Methoden mögen bei der Nahrungsmittelkontrolle zur Orientierung vorzuziehen sein, in allen gerichtlichen Fällen verdient unser Verfahren den Vorzug aus demselben Grunde, den Hebebrand für seine Bestimmung des Kartoffelmehls in der Hefe in Anspruch nimmt. „Man kann sie leicht auf ihre Reinheit prüfen und bei Streitfällen vorlegen, ein Vorteil, den andere Verfahren nicht bieten".

Ueber das Filmaron, die anthelmintisch wirkende Substanz des Filixextraktes.

Von Dr. F. Kraft, Apotheker.

(Eingegangen den 16. VII. 1904.)

Um die chemische und pharmakologische Erforschung des offizinellen Filix-Rhizomes und -Extraktes hat sich in den letzten Jahren Prof. Böhm[1]) mit seinen Schülern besonders verdient gemacht. Während vorher, abgesehen von Körpern allgemeiner Verbreitung, von spezifischen Filixstoffen nur die Filixsäure bekannt war, entdeckte Böhm mehrere neue säureartige Körper in krystallisierter, wohl charakterisierter Form: das Aspidinol, das Albaspidin und die Flavaspidsäure, die sich nach ihrem ganzen Verhalten der Filixsäure angruppieren.

Seit mehreren Jahren ebenfalls mit diesem Gegenstande beschäftigt[2]), war mein Hauptaugenmerk auf die Isolierung der noch unbekannten anthelmintisch wirkenden Substanz gerichtet; dieselbe war ohne Frage in den säureartigen Anteilen des Extraktes, dem sog. Harze, zu suchen, die allein, außer den unwirksamen Fettkörpern, einen so wichtigen Prozentsatz desselben bilden, um bei seiner Wirkung in Betracht zu kommen. Daher war die vollständige Aufarbeitung dieses sauren Harzes, die zwar von Böhm mächtig gefördert, aber nicht völlig durchgeführt war, von besonderer Wichtigkeit. Wie ich in einer vorläufigen Mitteilung berichtete[3]), ist es mir gelungen, dasselbe ganz zu zerlegen in sieben verschiedene Körper, die durchschnittlich zu folgenden Prozenten in einem guten Extrakte enthalten sind:

1. Filixsäure . . . . 3,5 %
2. Flavaspidsäure . . . 2,5 „
3. Albaspidin . . . . 0,05 %
4. Aspidinol . . . . . 0,1 %
5. Flavaspidinin . . . 0,1 „
6. Amorphe Säure . . 5,0 „
7. Filixnigrine . . . . 6,0 „.

Die Reihe dieser Säuren, oder richtiger Ketone, hat sich also um zwei weitere neuentdeckte vermehrt, welche sind: Flavaspidinin

[1]) Böhm, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. Bd. 38, 1897; Hausmann, Arch. d. Pharm. Bd. 237, 1899.

[2]) Kraft, Schweiz. Wchschr. f. Pharm. 1896.

[3]) Schweiz. Wchschr. f. Pharm. 1902.

und die amorphe Säure, letztere inzwischen mit dem bestimmten Namen Filmaron belegt.

Als Filixnigrine bezeichnete ich teils natürlich vorkommende, teils bei der Verarbeitung gebildete amorphe Zersetzungsprodukte der unter 1—6 angeführten Körper; deren Eigenschaften, sowie diejenigen des ebenfalls unwichtigen Flavaspidinins[1]) habe ich in jener Mitteilung genügend berührt. Filmaron[2]) dagegen, das nach Ausbeute und nach arzneilicher Richtung der Hauptbestandteil des Extraktes ist, da es sich als Träger der anthelmintischen Wirkung herausstellte, wurde einer weiteren Untersuchung unterzogen; vorerst sei seine Beschreibung hier nochmals wiederholt.

Filmaron

bildet ein strohgelbes amorphes Pulver, vom Schmelzpunkte ca. 60°; es ist sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigäther, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Amylalkohol und Eisessig, ziemlich schwer löslich in Petroläther und in Alkohol, schwer löslich in Methylalkohol und unlöslich in Wasser. Es zeigt ausgesprochen sauren Charakter, die alkoholische Lösung reagiert schwach sauer; es löst sich in Alkalien und Erdalkalien, auch leicht in Soda; mit Calciumkarbonat und Wasser intensiv geschüttelt treibt es Kohlensäure aus und geht als Kalksalz in Lösung. Die Salze der Alkalien und Erdalkalien sind sehr leicht löslich; aus den gelben Lösungen, in denen sich die Säure schnell zersetzt, wird sie durch Mineralsäuren flockig, amorph ausgefällt. Ammoniakalische Silberlösung wird auch beim Erhitzen nur wenig reduziert, Fehling'sche Lösung ebenso. Die alkoholische Lösung erfährt durch Eisenchlorid amorphe rotbraune Fällung.

Eine Darstellung des Filmarons in krystallisierter Form war trotz vieler Bemühungen nicht möglich; entweder scheidet es sich aus seinen Lösungsmitteln als Harz aus, wie aus Petroläther oder aus

---

[1]) Anm. Das von Böhm kürzlich entdeckte und in Liebig's Annalen Chem. 1903, 329 beschriebene Phloraspin dürfte identisch sein mit meinem Flavaspidinin, wie mir aus Darstellungsart und Eigenschaften ersichtlich ist. Bloß den Schmelzpunkt seines Präparates findet Böhm mit 211° um 12° höher; durch weiteres Umkrystallisieren aus anderen Lösungsmitteln würde sich derjenige des Flavaspidinins wohl auf denselben Punkt erhöhen; ich habe dem in äußerst geringer Menge vorkommenden und praktisch wertlosen Körper aber keine weitere Aufmerksamkeit geschenkt.

[2]) Ueber die pharmakol. Unters. des Filmarons wird Hr. Prof. Jaquet-Basel in den Therap. Monatsh., Augustheft 1904, berichten.

Alkohol, oder aber es ist in denselben auch bei niedrigsten Temperaturen in jedem Grade löslich. Charakteristisch und unterscheidend von den begleitenden Extraktsäuren ist folgendes Verhalten: Filmaron muß sich völlig in Petroläther lösen, ferner schon in der Kälte je in gleichen Gewichtsteilen Schwefelkohlenstoff, Essigäther und Aether, und es dürfen diese letzteren Lösungen auch bei längerem Stehen an kühlem Orte keine krystallisierten Ausscheidungen geben. Die glatte Löslichkeit in Petroläther unterscheidet es von den Filixnigrinen und von Aspidinol, Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff würde einen Gehalt an Flavaspidsäure anzeigen, Krystallisation aus Essigäther einen solchen an Filixsäure und Krystallisation aus Aether würde allfällige Anwesenheit von Aspidin verraten. Daß Filmaron nicht trotzdem ein bloßes Gemisch von aus irgend einem Grunde am Krystallisieren verhinderten übrigen Extraktbestandteilen ist, was bei einem amorphen Körper immer schwierig zu beweisen bleibt, geht überdies hervor aus seinem von jenen abweichenden pharmakologischen Verhalten, ferner aus seiner durchaus nicht mit bloßen Lösungsmitteln, sondern auf wirklich chemischem Wege erfolgenden Darstellung.

Filmaron ist unter sämtlichen Substanzen der Filixgruppe, die überhaupt insgesamt labiler Natur sind, weitaus die zersetzlichste, und dieser Umstand ist neben seiner amorphen Form wohl der Grund, daß man es bei früheren Filixuntersuchungen übersah; da bei der Verarbeitung des Extraktes nicht speziell auf diesen Körper Bedacht genommen wurde, so hatte er zumeist völlige Zerstörung erfahren, bis seine krystallisierten Begleiter dem Extrakte herausgelöst waren. Daß es mir nach vielen Bemühungen gelang, es zu fassen, verdanke ich hauptsächlich der beständig nebenher erfolgenden pharmakodynamischen Prüfung meiner Präparate.

Spontane Zersetzung des Filmarons.

In trockenem Zustande ist Filmaron vollkommen beständig, ebenso in Lösungen von nicht dissoziierenden Medien, dagegen erleidet es unter dem bloßen Einflusse gewisser Lösungsmittel, besonders Alkoholen oder auch Aceton, eine freiwillige Selbstzersetzung. In einer Acetonlösung von Filmaron, das vorher durchaus frei war von Filixsäure und Nigrinen, tritt nach einigen Tagen Ausscheidung von Filixsäure ein, die bei einer gewissen ausgeschiedenen Menge zum Stillstande kommt; wird die Lösung abgegossen, so tritt die Filixsäureabscheidung in derselben von neuem auf, aber immer langsamer. Destilliert man jetzt das Aceton im Vakuum ab, so zeigt

sich, daß das verbliebene Filmaron, das sich zu Beginn in Petroläther völlig löste, nun beträchtliche Mengen neugebildeter, in Petroläther unlöslicher Filixnigrine enthält. Werden diese jeweilen entfernt, so schreitet die Zersetzung unter Filixsäurekrystallisation wieder fort, bis schließlich alles Filmaron aufgezehrt ist. Daß bei diesem Prozesse eine wirkliche Zersetzung und nicht bloß eine Trennung vorliegt, folgt auch aus dem physiologischen Verhalten der drei beteiligten Substanzen; Filmaron wirkt anthelmintisch, Filixnigrin oder Aspidinol (die einander, wie wir nachher sehen, entsprechen) ist ganz inaktiv und Filixsäure wirkt zwar toxisch aber nicht anthelmintisch; mit der Zersetzung hat sich also auch die Wirkung ganz verändert.

Die amorphe Form des Filmarons, verbunden mit der relativ geringen Beständigkeit gaben für eine eingehendere Untersuchung der jedenfalls hochmolekularen Substanz nicht viel Aussicht auf Erfolg, da schon die krystallisierte und beständigere Filixsäure sich als unzugänglich gegen Reagentien zur Darstellung von Derivaten und zugleich als zu empfindlich erwiesen hatte. Die inzwischen erschienenen Arbeiten Böhm's[1]), welche, ausgehend von seinen neuen, einfacher konstituierten Körpern, eine fast vollständige Konstitutionserschließung der Gruppe gezeitigt hatten, wiesen nun aber auch den Weg für die Inangriffnahme unseres Präparates.

Beim längeren Kochen ihrer alkoholischen Lösung zerfällt die Filixsäure in Albaspidin und Phloroglucinbutanon. Die Zersetzung des Filmarons in Filixsäure und Filixnigrin bildet hierzu eine Parallele, bloß erfolgt hier der Zerfall noch viel leichter, schon bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Einflusse dissoziierender Lösungsmittel. Diese Aufspaltung zeigt, daß das Filmaron eine komplexe Verbindung ist zwischen Filixsäure und einer zweiten Substanz, und die Analogie mit der Zersetzung der Filixsäure weist auf einen ähnlich konstituierten Körper, bloß höherer Ordnung, hin.

Die mit der Filixsäure lose verbundene andere Komponente, das Filixnigrin, in analysierbarer Form zu erhalten, wollte nicht gelingen; auch die Kombination desselben mit Diazoamidobenzol, die Böhm beim ebenfalls amorphen Phloroglucinbutanon zum Ziel geführt hatte, lieferte keine krystallisierte Azoverbindung. Es ist das Filixnigrin offenbar schon ein durch Oxydation weiter verändertes Produkt. Aufschluß über diesen zweiten Bruchteil des Filmaronmoleküls erteilte eine andere Reaktion:

---

[1]) Böhm, Annal. d. Chem. 302, 171 u. 318, 230.

Die Spaltung des Filmarons durch gleichzeitige Einwirkung von Alkalien und nascierendem Wasserstoff.

Zu dieser Operation wurde ein Teil Filmaron, mit zwei Teilen Zinkstaub vermischt, mit fünf Teilen 15%iger Natronlauge acht Stunden lang auf dem Wasserbade im Kolben mit Rückflußrohr erwärmt, vom ungelösten Zinkstaube abfiltriert und sehr stark mit Schwefelsäure angesäuert, wodurch kräftige Ausscheidung eines rotbraunen Harzes erfolgte, das sich beim Stehen im Kühlen noch vermehrte. Die Fällung wurde mit Aether behandelt, der den größeren Teil derselben löste. Der ungelöste Teil ließ sich aus Alkohol umkrystallisieren und zeigte dann völlige Uebereinstimmung mit Filicinsäure. Die Aetherlösung wurde mit Bimssteinpulver, fünfzig Teile auf einen Teil Trockensubstanz, eingetrocknet und im Soxhletapparate mit Petroläther erschöpft. Ein rotes, eine zähe Verunreinigung bildendes Harz, blieb im Bimsstein zurück, während sich die krystallisierbaren Anteile sehr langsam lösten. Die Petrolätherlösung wurde abdestilliert und der Rückstand mit dreißig Teilen Schwefelkohlenstoff ausgekocht, welche Lösung beim Abkühlen und Konzentrieren dann reichliche Mengen einer krystallisierten Substanz lieferte, die, aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert, leicht gelbe, flache Prismen vom Schmelzpunkte 137° bildete; sie war mir zunächst noch unbekannt.

Die beinahe eingetrocknete Schwefelkohlenstofflauge gab Krystallisationen einer weiteren Säure; besser bewährte sich aber, den Schwefelkohlenstoff zu verjagen und den Rückstand mit 500 Teilen Wasser auszukochen. Die filtrierte Lösung trübte sich beim Abkühlen milchig und schied beim Stehen im Eisschranke gelbliche Blättchen in reichlicher Menge aus. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff, in dem der Körper aber immer sehr löslich blieb, wurde er schließlich rein erhalten in völlig farblosen Prismen vom Schmp. 95°. Wie aus Böhm's Arbeiten ersichtlich, stimmt er hiernach mit dem aus Filixsäure erhaltenen Filicinsäurebutanon überein; auch die übrigen Eigenschaften, sowie die durch längere Einwirkung von Natronlauge und Zink erzielte Spaltung in Buttersäure und Filicinsäure bestätigten die Identität.

In weiterer Verarbeitung der Alkalispaltungsprodukte wurde das von der Säurefällung abgetrennte Filtrat mit Soda alkalisch gemacht und sehr oft ausgeäthert bis zur Erschöpfung. Diese die Phenole enthaltenden Aetherauszüge gaben bei Aufarbeitung nach der Böhm'schen Methode hauptsächlich den bei 118—119° schmelzenden Monomethyläther des Methylphloroglucins, ferner ziemlich

viel Trimethylphloroglucin, Phloroglucin und etwas Methyl- und Dimethylphloroglucin.

Nach Entziehung der Phenole wurde die Lauge wieder angesäuert und gab nun an Aether noch kleine Mengen Filicinsäure und Butanone, hauptsächlich aber verharzte Stoffe und die in großer Menge bei der Zersetzung entstehende Normalbuttersäure ab. Letztere wird besser durch Wasserdampf abgetrieben.

Die Alkalischmelze wurde ferner in der abgeänderten Weise ausgeführt, daß das Filmaron mit der Natronlauge nicht mehrere Stunden digeriert, sondern fünf Minuten lang gekocht wurde. Böhm hatte durch diese Modifikation bei der Filixsäure erreicht, daß die Spaltung nicht so tief griff und an Stelle der Filicinsäure hauptsächlich deren Vorstufe, das Filicinsäurebutanon entstand. Auch beim Filmaron ergab diese Aenderung dasselbe Resultat; Filicinsäure fand sich jetzt nur in Spuren unter den Zersetzungsprodukten, dafür aber noch mehr Filicinsäurebutanon; zugleich war aber auch bei den Phenolen eine Veränderung eingetreten, der Methylphloroglucinmethyläther hatte sich garnicht gebildet, dafür war die Ausbeute an der vorerwähnten Säure vom Schmelzpunkte 137° größer geworden. Es schien also zwischen diesen beiden letzteren Körpern eine ähnliche Beziehung zu existieren wie zwischen Filicinsäure und Filicinsäurebutanon, und es war diese noch unbestimmte Substanz vom Schmelzpunkte 137° vermutlich ein Methylphloroglucinbutanonmonomethyläther.

Zu ihrer Untersuchung wurde 1 g Substanz mit 2 g Zinkstaub und 10 g Natronlauge 15%ig 12 Stunden lang im Wasserbade erhitzt, nach dem Erkalten vom Zink abfiltriert, dasselbe ausgewaschen und die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert, wodurch ein kräftiger Niederschlag entstand. Derselbe betrug 0,13 g und erwies sich als unveränderte Säure. Die orangegelbe Lauge wurde mit Soda wieder alkalisch gemacht und bis zur Erschöpfung ausgeäthert. Der Aether hinterließ 0,47 g eines krystallinisch erstarrenden Phenoles; dieses aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert, gab beim Erkalten einen Krystallkuchen leicht gelb gefärbter Prismen vom Schmelzpunkte 119°, der bei nochmaligem Umkrystallisieren derselbe blieb; es ist derjenige des bekannten Methylphloroglucinmonomethyläthers, mit dem mein Phenol auch in seinen übrigen Eigenschaften übereinstimmt. — Die vom Phenol befreite Sodalauge wurde wieder mit Schwefelsäure angesäuert, zweimal bis auf ein kleines Volumen abdestilliert und das stark nach Buttersäure riechende Destillat mit N.-Kalilauge titriert.

Verbrauch 4,25 ccm N.-KHO = 0,37 g Buttersäure.

Die Lösung des Kalisalzes wurde konzentriert und mit Silbernitrat gefällt. Der voluminöse Krystallbrei gab beim Umkrystallisieren die für das normale Silberbutyrat charakteristischen Nadeln.

0,2841 g Substanz gaben 0,1574 g Ag = 55,40%, berechnet für Silberbutyrat Ag = 55,34%.

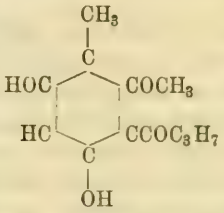
Die Zersetzung von 1 g Substanz hatte also ergeben: 0,13 unzersetzte Substanz, 0,47 Methylphloroglucinmethyläther, 0,37 Normalbuttersäure, was qualitativ völlig und quantitativ genügend mit der Zersetzung eines Methylphloroglucinbutanonmonomethyläthers übereinstimmt; 0,87 g eines solchen würden liefern: 0,59 g Methylphloroglucinmethyläther und 0,34 g Normalbuttersäure. Als ein Methylphloroglucin-n-butanon-monomethyläther ist von Böhm das Aspidinol erkannt worden. Die Eigenschaften meines Körpers stimmten mit denjenigen des Aspidinols ebenfalls überein bis auf den Schmelzpunkt, von dem Böhm angibt, daß er durch unmerkliche Spuren fremder Verunreinigungen sehr herabgedrückt werde. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser, Benzol und Xylol gelang es schließlich, denselben auf 155—158°, also dem von Böhm zuletzt für das Aspidinol gefundenen fast gleichkommend, zu erhöhen.

Zum weiteren Beweise wurde noch das Kombinationsprodukt des Körpers mit Diazoamidobenzol dargestellt: 0,56 g gelöst in 2 ccm Alkohol wurden versetzt mit einer Lösung von 0,56 g Diazoamidobenzol in 3 ccm Alkohol. Nach einigen Stunden trat krystallisierte Ausscheidung auf, die abgesaugt und zweimal aus heißem Alkohol umkrystallisiert wurde. Das Derivat bildet scharlachrote, feine, gebogene und in einander verwachsene Nadeln vom Schmelzpunkte 132°, besitzt also ebenfalls dieselben Eigenschaften wie das Benzolazoaspidinol, das Böhm aus Aspidinol und Diazoamidobenzol kombiniert hatte, sodaß nach allem an der Identität dieser aus Filmaron abgespaltenen Substanz mit Aspidinol nicht mehr gezweifelt werden kann.

Die durch Zersetzung mit Alkali und naszierendem Wasserstoff aus Filmaron erhaltenen Produkte: Filicinsäurebutanon, resp. Filicinsäure, ferner die Phenole Phloroglucin, Mono- Di- und Trimethylphloroglucin und die Normalbuttersäure, sind dieselben, wie sie auch Filixsäure bei der gleichen Behandlung liefert. Dazu entsteht außerdem noch Aspidinol oder seine Spaltglieder Methylphloroglucinmethyläther und Normalbuttersäure. Diese Zerlegung entspricht ganz der Selbstzersetzung, nur daß hier unter dem Einflusse und Schutze des naszierenden Wasserstoffes sich das Aspidinol an Stelle des Filixnigrins gebildet hat. Diese Reaktion hat also die frühere in gewünschter Weise ergänzt und es muß darnach das Filmaron die Moleküle der Filixsäure und

des Aspidinols in sich zusammenfassen. Die Konstitution dieser beiden Verbindungen ist uns erschlossen worden durch Böhm, der für sie folgende Formeln aufgestellt und bewiesen hat:

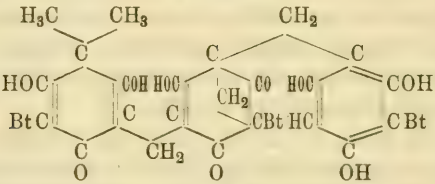
Aspidinol, $C_{12}H_{16}O_4$.



die Gruppierung der verschiedenen Substituenten am Benzolschema blieb noch unentschieden.

Filixsäure.

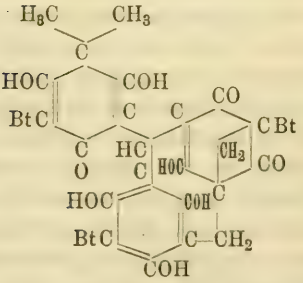
I.



oder

Bt = $C_3H_7 \cdot CO$

II.

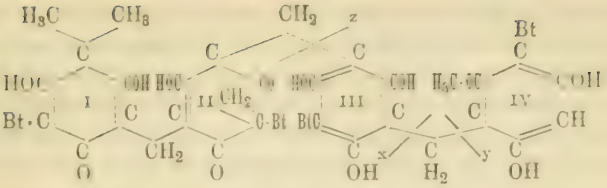


Das Bild I entspricht der Formel $C_{35}H_{40}O_{12}$, II ist wasserstoffärmer, $C_{35}H_{32}O_{12}$; Böhm erachtet II als wahrscheinlicher, wozu aber keine zwingenden Gründe vorhanden sind, beide Formeln entsprechen allen bis jetzt bekannten Tatsachen.

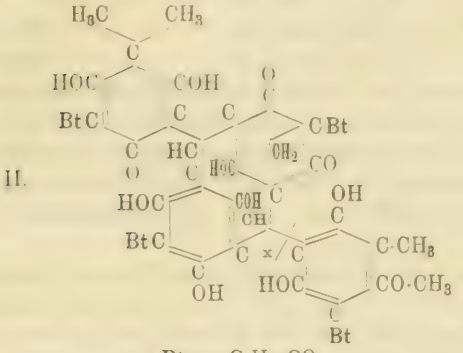
Baut man durch Vereinigung dieser zwei Körper in einer der Filixsäurekonstruktion entsprechenden Weise das Molekül des Filmarons auf, so ergeben sich für dasselbe folgende Konstitutionsformeln, je nachdem man die Filixsäureformel I oder II benützt:

Filmaron.

I.



II.



Bt = $C_3H_7 \cdot CO$

Die Bruttoformel des Filmarons wäre also $C_{47}H_{54}O_{16}$ resp. $C_{47}H_{52}O_{16}$ und wie ersichtlich liefert dieses hiernach durch Aufspaltung vermittelst Reduktion an der mit x bezeichneten Stelle die gefundenen Komponenten nach der Gleichung:

$$C_{47}H_{54}O_{16} + H_2 = C_{12}H_{16}O_4 + C_{35}H_{40}O_{12}.$$

Außer durch die untersuchte Alkalispaltung fand Böhm die Filixkörper noch auf andere Weise angreifbar, die besonders auch über die Art der Verbindung der einzelnen Teile belehrt. Es kann in den nach dem Diphenylmethantypus konstituierten Derivaten der Phloroglucine das Brückenmethylen durch den Azobenzolrest verdrängt und dadurch die Spaltung des Moleküls bewirkt werden. Da wo diese Reaktion ein positives Resultat gibt, glaubt Böhm sie direkt als Beweis ansehen zu dürfen, daß Phloroglucinmoleküle durch Methylen mit einander verbunden seien. Die Reaktion erfolgt am leichtesten durch Einwirkung von Diazoamidobenzol: ihr wurde nun das Filmaron unterworfen.

Einwirkung von Diazoamidobenzol auf Filmaron.

1 g Filmaron, gelöst in 1 g Aether, versetzte ich mit einer Lösung von 1 g Diazoamidobenzol in 10 g Alkohol; schon nach einer Stunde erfolgte körnige Ausscheidung, nach 12 Stunden wurde abgesaugt.

Die Lauge gab noch weitere aber amorphe Ausscheidung, die ich nicht krystallisiert erhalten konnte. Die erste krystallisierte Ausscheidung betrug 0,1 g, sie war in Alkohol schwer löslich und wurde umkrystallisiert aus Eisessig; scharlachrote Nadeln vom Schmp. 234—235°, hiernach übereinstimmend mit dem Phloroglucin-n-butanondisazobenzol, das auch durch Einwirkung von Diazoamidobenzol auf Filixsäure erhalten wird; eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Identität der beiden.

Berechnet für $C_{22}H_{20}O_4N_4$:	Gefunden:
N 13,8	13,7.

Die Reaktion hat sich in analoger Weise vollzogen wie bei den früheren Versuchen durch Alkalischmelze; sie hat das Filmaron zerspalten in Aspidinol und Benzolazofilixsäure und aus diesem nicht existenzfähigen Azokörper hat sich durch Einwirkung eines zweiten Moleküles Diazoamidobenzol das Phloroglucinbutanondisazobenzol gebildet.

Es war nun nicht ausgeschlossen, daß der anwesende Alkohol den Angriffspunkt des Diazoamidobenzols richtend beeinflußt hatte, ja daß die Spaltung eigentlich dem Alkohol gutzuschreiben sei; dieselbe wurde daher noch in einem indifferenten Medium, in Tetrachlorkohlenstofflösung, ausgeführt, zugleich in der Hoffnung, das andere Spaltstück fassen zu können.

Ich löste 1 g Filmaron in 6 g Tetrachlorkohlenstoff, fügte 1 g Diazoamidobenzol zu und bewirkte Lösung durch längeres Umrühren. Nach einigen Stunden gestand die ganze Masse zu einem Brei; derselbe wurde abgesaugt, mit etwas Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und zweimal aus Eisessig umkrystallisiert; er gab 0,12 g feine Nadeln vom Schmelzpunkte 181°, hierin, sowie in Ansehen, Farbe und Krystallform gleich wie das durch Einwirkung von Diazoamidobenzol auf Flavaspidsäure entstehende Benzolazomethylphloroglucin-n-butanon, das ich mir zum Vergleiche herstellte. Nach Zeisel geprüft ergab sich Abwesenheit von Methoxyl, jedoch entwickelte sich hierbei reichlich Buttersäure.

Die Reaktion hat also tatsächlich einen anderen Verlauf genommen in Tetrachlorkohlenstoff als in Alkohol; zwar ist, wie die Abwesenheit der Methoxylgruppe im Reaktionsprodukte beweist, wiederum die Filixsäurehälfte und nicht die Aspidinolhälfte in Kombination getreten, das Azokombinationsprodukt enthält aber eine Methylgruppe mehr als bei der vorhergehenden Einwirkung in Alkohollösung. Durch diesen abweichenden Verlauf erhalten wir nun unverhofft die Möglichkeit, zwischen den beiden aufgestellten Filmaronformeln zu entscheiden. Nach Formel II ist die Aufspaltung nur an

einem Orte möglich, nämlich bei x, es würde jedenfalls beide Male primär der Aspidinolkomplex vom Filixsäurekomplex abgetrennt; nach Formel I aber ist der Eintritt der Reaktion auf zweierlei Weise möglich, entweder bei x oder bei y. Die Spaltstelle x entspricht dem Reaktionsverlaufe in alkoholischer Lösung, in Tetrachlorkohlenstofflösung dagegen ist sie offenbar bei y; hier wurde einerseits Benzolazomethoxylphloroglucinbutanon oder Disazobenzolmethoxylphloroglucinbutanon abgetrennt, das aber nicht existenzfähig oder amorph zu sein scheint, andererseits hatte dadurch der Ring III des Filixsäurekomplexes Zuwachs von einer weitern Methylgruppe erhalten und als nun ein weiteres Molekül Diazoamidobenzol an der Stelle z reagierte, von der wir wissen, daß sie für diese Reaktion bevorzugt ist, so bildete sich das Benzolazomethylphloroglucinbutanon aus dem vergrößerten Ring III. Dieser Verlauf spricht also zu Gunsten von Filmaronformel I und macht II unwahrscheinlich, zugleich beweist er die Gegenwart einer Methylbindung zwischen den beiden Teilen und zwar so, daß die Methylgruppe des Aspidinols die Brücke bildet zur Filixsäure.

Es blieb nun noch übrig, die aus dem Studium der nach drei verschiedenen Methoden vollzogenen Zerlegungen abgeleitete Formel des Filmarons durch die direkte Analyse zu prüfen.

Der Zeisel'schen Methoxylbestimmung unterworfen gibt es ein positives Resultat:

0,2850 g Substanz gaben 0,0801 AgJ = 0,0105 OCH_3.
0,3386 „ „ „ 0,1000 „ = 0,0132 „.

Berechnet für $C_{47}H_{54}O_{16}$:		Gefunden: I.	II.
OCH_3	3,54	3,70	3,89.

Ferner wurde der Gehalt an Buttersäure quantitativ bestimmt, indem das Filmaron mit zwei Teilen Zinkstaub und zwanzig Teilen 15%iger Natronlauge 15 Stunden lang im Wasserbade erwärmt, die erkaltete Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert, die Buttersäure abdestilliert und im Destillat titriert wurde.

0,5404 g Substanz, Verbrauch 24,8 ccm $^1/_{10}$ N.-KHO = 0,2183 Buttersäure.
0,5170 „ „ „ 23,8 „ $^1/_{10}$ „ = 0,2095 „

Berechnet für $C_{47}H_{54}O_{16}$:		Gefunden: I.	II.
$4\,C_4H_8O_2$	40,28	40,39	40,52.

Die Zahl vier der Buttersäurereste stimmt überein mit der Zahl der Phloroglucinringe: ein Buttersäurerest wurde abgespalten im Aspidinol und da auch in der Filixsäure jeder der drei Ringe eine

Butyrylgruppe angekettet enthält, so liegt in diesem Befunde eine weitere Bestätigung der Annahme von vier zusammen verbundenen Butanonen im Filmaron.

Die Elementaranalyse führt bei den prozentualisch sehr ähnlich zusammengesetzten Filixkörpern zu keinem für die Formel entschiedenen Resultate; beim Filmaron gesellt sich noch der Uebelstand der amorphen Form hinzu. Die Vornahme dieser Analyse verfolgte daher mehr den Zweck, zu zeigen, daß sie in keinem Widerspruche zu der aufgestellten Formel stehe.

I. 0,2066 g Substanz gaben 0,4872 CO_2 und 0,1206 H_2O.
II. 0,2114 „ „ „ 0,4981 „ „ 0,1222 „

Berechnet für $C_{47}H_{54}O_{16}$:	Gefunden: I.	II.
C 64,49	64,30	64,27
H 6,23	6,54	6,47.

Eine Molekulargewichtsbestimmung auf kryoskopischem Wege ist bei der leichten Spaltung des Filmarons aussichtslos, dagegen gelang es mir, ein unlösliches Kalksalz desselben herzustellen von konstanter Zusammensetzung, das zur Feststellung des Molekulargewichtes dienen konnte. Dieses Salz bildet ein amorphes fleischfarbiges Pulver; drei Proben von verschiedener Darstellung, bei 105° getrocknet, gaben gut übereinstimmenden Calciumgehalt, sodaß das Salz als einheitlich angesehen werden darf.

0,4538 g Substanz gaben 0,0518 $CaCO_3$.
0,4026 „ „ „ 0,0452 „

Berechnet für $C_{47}H_{52}O_{16}Ca$	Gefunden: I.	II.
Ca 4,39	4,57	4,49.

Wie ersichtlich, befinden sich die Ergebnisse der Analysen in guter Uebereinstimmung mit der aus den Reaktionen abgeleiteten Formel $C_{47}H_{54}O_{16}$, oder aufgelöst $C_{30}H_{23}O_{11}(CO\,C_3H_7)_4OCH_3$, sodaß wir die Frage der Konstitution des Filmarons von dem auf S. 497 gegebenen Formelbilde I in den wesentlichsten Zügen als beantwortet betrachten dürfen. Die noch vorhandenen kleineren Lücken in der Kenntnis der Spaltkörper Filixsäure und Aspidinol, insbesondere in der Anordnung ihrer Seitenketten, überlasse ich der weiteren Bearbeitung durch Herrn Prof. Böhm, in dessen Arbeitsfeld sie gehören.

Brugg, Schweiz, 1903.

Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.

Mitgeteilt von H. Thoms.

Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Phloroglucintrimethyläther.

Von C. Mannich.

(Eingegangen den 22. VII. 1904.)

Zur Ergänzung der bisher aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin hervorgegangenen Arbeiten über die Phenoläther, hatte ich es auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Thoms hin übernommen, die Einwirkung von Salpetersäure auf den Phloroglucintrimethyläther zu studieren. Daß zwischen diesen beiden Körpern eine eigentümliche und wahrscheinlich komplizierte Reaktion verlaufen müsse, war nach den in der Literatur zu findenden Angaben ohne weiteres klar.

Die ersten, die das merkwürdige Verhalten des Phloroglucintrimethyläthers gegen Salpetersäure beobachteten, waren Jul. Jobst und O. Hesse[1]). Es gelang ihnen, aus Phloroglucintrimethyläther (von Jobst und Hesse Hydrocoton genannt) beim Erwärmen mit konzentrierter Salpetersäure einen in kupferglänzenden Blättchen krystallisierenden Körper zu erhalten, der sich mit königsblauer Farbe in Wasser, Alkohol, konzentrierter Salzsäure und Salpetersäure löste. Auf Grund der Bildungsweise und einer Analyse erblickten Jobst und Hesse in dem Reaktionsprodukt ein nitriertes Chinon, dem sie die Formel $C_{18}H_{20}(NO_2)_2O_6$ zuschrieben und den Namen Dinitrocoton beilegten.

Weiterhin hat W. Will[2]) aus konzentrierter Salpetersäure und Phloroglucintrimethyläther denselben blauen Farbstoff erhalten und kurz beschrieben. Seine Auffassung über die chemische Natur dieses Körpers ist indessen eine ganz andere; er gibt an, daß der Farbstoff „sich als das salpetersaure Salz einer farblosen Base erweist, die aus dem Nitrat durch Zusatz von Alkali als ein farbloser, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten wird. Sie löst sich wieder in kalten Säuren mit intensiv blauer Farbe, welche beim Kochen in Rot umschlägt, indem sich gleichzeitig ein Niederschlag von rötlich gefärbten Krystallen bildet". Nähere Mitteilungen über die chemische Natur dieses Körpers, die Will ankündigte, sind nicht erfolgt.

Dieser Ansicht von Will widerspricht O. Hesse[3]) in einer späteren Arbeit. Er betrachtet den blauen Farbstoff — sein früheres Dinitrocoton —

[1]) Annalen d. Chemie 199, S. 47.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 21, S. 603.

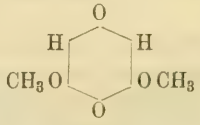
[3]) Annalen d. Chemie 276, S. 338.

indessen nicht mehr als ein nitriertes Chinon, sondern als ein Hexamethyldinitrodiphloroglucin, das sich „ohne Zweifel vom Diphloroglucin $C_{12}H_{10}O_6$ ableitet“. Wegen allzu großer Zersetzlichkeit des Körpers hat Hesse von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen.

Wie man sieht, sind diese Angaben recht verworren. In Beilstein's Handbuch ist daher weder die Auffassung von Jobst und Hesse, noch die von Will aufgenommen; vielmehr findet sich der blaue Farbstoff dort als Trimethyläther des Nitrophloroglucins, $C_6H_2(NO_2)(OCH_3)_3$, beschrieben, eine Anschauung, die keiner der Autoren je ausgesprochen hat, und die mit Bestimmtheit als falsch bezeichnet werden kann.

Wer alle diese Hypothesen über die chemische Natur des blauen Farbstoffes kritisch betrachtet, wird finden, daß sie sämtlich im höchsten Grade unwahrscheinlich sind. Nitrierte Chinone sind überhaupt nicht bekannt, ebensowenig kennt man Nitrokörper, die sich mit blauer Farbe in Wasser lösen. Noch merkwürdiger erscheint die Auffassung von Will, daß sich durch Einwirkung von Salpetersäure auf einen neutralen Phenoläther eine Base bilden soll. Und doch hat Will im wesentlichen das Richtige getroffen: der blaue Farbstoff ist in der Tat ein salpetersaures Salz.

Uebergießt man Phloroglucintrimethyläther mit verdünnter Salpetersäure, so tritt eine prächtig blaue Färbung auf. Erwärmt man dann auf 50—60°, so verschwindet die tiefblaue Färbung innerhalb 1—2 Stunden und macht einer rotvioletten Platz. Kühlt man nun ab, so scheidet sich ein gut krystallisierter Körper ab, der nach der Reinigung bei 249° schmilzt und sich als das bereits öfters auf anderen Wegen erhaltene Dimethoxychinon $C_8H_8O_4$



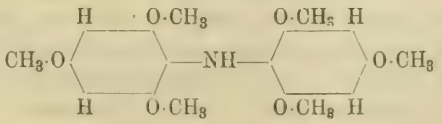
erweist. Dieses Chinon ist das Endprodukt der Einwirkung von Salpetersäure auf Phloroglucintrimethyläther, ein Resultat, das weiter nicht überraschend ist.

So leicht es gelingt, dieses Chinon zu fassen und zu charakterisieren, ebenso schwierig ist es, einen Einblick in die Konstitution des als Zwischenprodukt auftretenden blauen Farbstoffes zu gewinnen. Zwar ist der Körper leicht in ausgezeichneter Ausbeute erhältlich: indessen ist er, wie bereits O. Hesse angibt, äußerst unbeständig, namentlich in Lösung, so daß an eine Reinigung durch Umkrystallisieren nicht gedacht werden kann. Die Lösungen, besonders wässerige,

scheiden unter Umschlag der Farbe in Rot nach kurzer Zeit reichliche Mengen Dimethoxychinon ab. Das Filtrat davon bildet eine stark sauer reagierende Flüssigkeit, aus der sich nichts isolieren ließ. Unter diesen Umständen ist den Analysen dieses blauen Farbstoffes ein erheblicher Wert nicht beizumessen. Es war folglich zu versuchen, irgendwelche Derivate zu gewinnen, die sich zu einer eingehenden Untersuchung besser eigneten.

Der Farbstoff trägt den Charakter eines salpetersauren Salzes. Es lassen sich daraus durch Alkalien zwei basische Körper gewinnen, allerdings nicht ohne technische Schwierigkeiten. Von diesen Basen erhält man die eine durch Zusatz von alkoholischer Kalilauge; sie bildet sehr zersetzliche, in reinem Zustande schön rot gefärbte Krystallnadeln, die sich in verdünnten Säuren mit blauer, bald in Rot umschlagender Farbe lösen und der Zusammensetzung $C_{18}H_{21}NO_6 + C_2H_5 \cdot OH$ entsprechen. Mit Salpetersäure entsteht ein Salz, das dem aus Phloroglucintrimethyläther und Salpetersäure entstehenden Farbstoff völlig ähnlich ist. Dieser Farbstoff dürfte daher in der Hauptsache aus einem Nitrat der Base $C_{18}H_{21}NO_6$ bestehen. — Die zweite Base wird gewonnen, wenn man die Lösung des blauen Farbstoffes mit konzentrierter wässeriger Kalilauge versetzt. Nach zwei Tagen haben sich dann große Krystalle abgeschieden, die nach dem Reinigen bei 131—132° schmelzen und der Zusammensetzung $C_{17}H_{21}NO_5$ entsprechen. Diese Base löst sich in verdünnten Säuren farblos auf und färbt sich nur mit konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salpetersäure blau. Aus weiter unten zu erörternden Gründen ist anzunehmen, daß diese Base aus der vorigen durch Spaltung entstanden ist, und daß ihr die Konstitution eines Pentamethoxydiphenylamins zukommt.

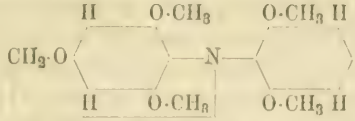
Weit leichter und in erheblich besserer Ausbeute gelingt die Darstellung einer dritten Base. Der blaue Farbstoff läßt sich nämlich, auch in stark salpetersaurer Lösung, durch schweflige Säure sehr leicht reduzieren. Versetzt man, nachdem die blaue Farbe vollständig verschwunden ist, mit Ammoniak, so fällt eine schön krystallisierende Leukobase aus, die nach der Reinigung bei 142° schmilzt und bei der Analyse Zahlen liefert, die auf die Formel $C_{18}H_{23}NO_6$ stimmen. Diese Leukobase glaube ich mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit als ein Hexamethoxydiphenylamin:



bezeichnen zu dürfen. Die Aufstellung dieser Konstitutionsformel gründet sich, abgesehen von den Analysenzahlen, 1. auf den Nachweis von 6 Methoxylgruppen (nach Zeisel bestimmt); 2. auf den Nachweis des sekundären Charakters der Base durch Darstellung eines Nitrosamins; 3. auf das Verhalten bei der Oxydation, die sehr glatt zum Dimethoxychinon führt. Auch der sehr schwach basische Charakter der Verbindung, der so wenig entwickelt ist, daß bei genügender Konzentration sogar aus mineralsaurer Lösung die freie Base auskrystallisiert, paßt gut auf ein Diphenylaminderivat.

Vergleicht man die Zusammensetzung der Leukobase, $C_{18}H_{23}NO_6$, mit derjenigen der roten Base, $C_{18}H_{21}NO_6 + C_2H_5 \cdot OH$, die durch alkoholische Kalilauge aus dem Farbstoff erhalten wird, so findet man eine Differenz von zwei Wasserstoffatomen, also das normale Verhältnis zwischen Farbbase und Leukobase. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß diese beiden Basen in engster Beziehung zu einander stehen. Versucht man für die Farbbase eine Konstitutionsformel aufzustellen, indem man der Leukobase, dem Hexamethoxydiphenylamin, zwei Atome Wasserstoff entzieht, so stößt man auf erhebliche Schwierigkeiten. Der Farbstoffcharakter der Base, ihre Neigung, unter Bildung eines Chinons zu zerfallen, sind gewiß triftige Gründe, sie den Indophenolen an die Seite zu stellen. Indessen ist es nicht möglich, wenigstens nicht ohne eine Methoxylgruppe preiszugeben, in das Molekül des Hexamethoxydiphenylamins eine chinoïde Bindung, wie sie in den Indophenolen enthalten ist, hineinzubringen, ohne daß ein gezwungen aussehendes Formelbild entsteht. Es sind nun in der Tat Gründe vorhanden, daß in dem Farbstoff eine Methoxylgruppe verändert ist, und daß diese erst bei der Reduktion wieder hergestellt wird. Die rote Farbbase, $C_{18}H_{21}NO_6 + C_2H_5 \cdot OH$, liefert nämlich bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel auf ein Molekül nur 6 Moleküle Jodsilber. Da von diesen eins auf die Rechnung des aus dem Krystallalkohol entstehenden Jodäthyls zu setzen ist, so werden durch die Methoxylbestimmung tatsächlich nur 5 OCH_3-Gruppen in der Farbbase gefunden. Für die Anwesenheit von nur 5 Methoxylgruppen in der Farbbase spricht auch die bereits oben erwähnte Bildung eines Pentamethoxydiphenylamins aus dem Farbstoff und starker Kalilauge. Wären in dem blauen Farbstoff 6 unveränderte Methoxylgruppen enthalten, wie sie in der durch schweflige Säure entstehenden Leukobase nachweisbar sind, so wäre die Entstehung eines Körpers mit nur 5 Methoxylgruppen durch Behandlung mit Kalilauge nicht zu erklären. Die angeführten Gründe und einige weitere Anzeichen deuten darauf hin, daß beim Uebergang der Leukobase in die Farbbase eine der Methoxylgruppen in Mitleidenschaft gezogen wird. Von den Formeln, die sich dann

aufstellen lassen, scheint mir die folgende am besten mit den beobachteten Reaktionen in Einklang zu stehen:



Diese Formel erinnert in vieler Hinsicht an die alte Superoxydformel für Chinone und Chinonimide; sie unterscheidet sich von dieser dadurch, daß die beiden in p-Stellung zu einander befindlichen Substituenten nicht direkt, sondern mit Hilfe einer CH_2-Gruppe an einander gebunden sind. Obgleich diese Formel, da ähnliche Fälle nicht bekannt sind, hier keineswegs als sicher hingestellt werden soll, so erklärt sie doch immerhin die folgenden Beobachtungen: 1. daß in der Farbbase nur 5 Methoxylgruppen nachweisbar sind, 2. daß durch Reduktion ihres Nitrats eine Leukobase mit 6 Methoxylgruppen entsteht, 3. daß durch starke Kalilauge ein Pentamethoxydiphenylamin entsteht (durch Aufnahme von H_2O und Abspaltung von Ameisensäure). Endlich steht auch der leichte Zerfall in Dimethoxychinon in guter Uebereinstimmung mit dem Formelbilde.

Einige Versuche, durch Synthese zur Leukobase $C_{18}H_{23}NO_6$, dem Hexamethoxydiphenylamin, zu gelangen, haben den gewünschten Erfolg bisher nicht gehabt. Der erste Weg, vom Nitrophloroglucin ausgehend, erwies sich als ungangbar, da sich das Nitrophloroglucin nicht in glatter Weise in seinen Trimethyläther überführen ließ. Das durch Reduktion des Nitrophloroglucins entstehende, bisher nicht bekannte Aminophloroglucin, war, wie vorauszusehen, zu zersetzlich, um als Ausgangsmaterial für die Synthese eines Diphenylaminderivates dienen zu können. Auch vom symmetrischen Hexanitrodiphenylamin aus, das leicht durch Nitrieren des Diphenylamins zu erhalten ist, wurden einige synthetische Versuche unternommen, gleichfalls ohne den gewünschten Erfolg.

Darstellung des Phloroglucintrimethyläthers.

Bei der Methylierung des Phloroglucins mit Jodmethyl und Alkali entstehen bekanntlich nicht die normalen Aether, es werden vielmehr Pseudoäther gebildet, indem die Methylreste — bis zu sechs — direkt an die Kohlenstoffatome des Benzolkernes treten; das Phloroglucin reagiert also nach der sekundären (Keto-) Form. Diese letztere scheint in alkalischer Lösung überhaupt die begünstigte Konfiguration für das Phloroglucin zu sein, wofür als weitere Beweise die Entstehung eines Trioxims in alkalischer Lösung und die Reduktion zu Cyklo-

hexantriol durch Natriumamalgam, also ein alkalisches Reduktionsmittel, dienen mögen. Auch die Bildung des Phloramins mit Ammoniak, das man mit Baeyer[1]) wohl richtiger von der Ketoform ableitet, spricht für diese Auffassung. In saurer Lösung kommt dem Phloroglucin hingegen die tertiäre Form zu. So konnte Will[2]) durch Einleiten von Salzsäure in eine Lösung von Phloroglucin in Methylalkohol den Dimethyläther erhalten, und Herzig und Kaserer[3]) zeigten weiter, daß dabei auch der normale Trimethyläther sich bildet. Wenn neuerdings Kaufler[4]) dargetan hat, daß das Phloroglucin gegenüber Benzylchlorid und Säurechloriden auch in alkalischer Lösung nach der Phenolform reagiert, so ist das ein Beweis dafür, daß die eben ausgesprochene Ansicht nur für ganz neutrale Radikale zutrifft, und daß der Charakter des einzuführenden Substituenten von noch größerem Einflusse auf die Konfiguration des Phloroglucins ist, als die Reaktion des Lösungsmittels. Selbst mit einem Radikal von so schwach saurer Natur, wie es der Benzylrest ist, verträgt sich die Ketoform des Phloroglucins nicht mehr. Gegenüber völlig neutralen Radikalen, wie Methyl und Aethyl, verhält sich das Phloroglucin in saurer Lösung wie ein Phenol, in alkalischer Lösung wie ein Triketon. Bei der Einführung basischer Radikale ist die Ketoform, bei der Einführung saurer Radikale die Enolform die bevorzugte Konfiguration. Nach Kaufler reagiert ferner das Phloroglucin um so eher nach der tertiären Form, je größer das einzuführende Radikal ist.

Das Verfahren von Will[5]) zur Darstellung des Phloroglucintrimethyläthers gibt, wie auch von anderer Seite[6]) konstatiert ist, sehr schlechte Ausbeuten. Bei dem hohen Werte des Phloroglucins habe ich mich bemüht, eine geeignetere Methode auszuarbeiten. Nach folgendem Verfahren erhält man aus Phloroglucin den Trimethyläther in einer Ausbeute von 55—65 % der Theorie:

Man mischt 50 g Methylalkohol mit 20 g konzentrierter Schwefelsäure, gibt 20 g Phloroglucin hinzu und kocht 5 Stunden lang am Rückflußkühler. Dann setzt man 100 ccm Wasser hinzu und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade, bis die Hauptmenge des Methylalkohols vertrieben ist. Nun schüttelt man dreimal mit Aether aus, destilliert den Aether ab und gibt zu dem Rückstand 100 g 40%ige

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 19, S. 163.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 21, S. 603.
[3]) Monatsh. f. Chem. 21, S. 876.
[4]) Monatsh. f. Chem. 21, S. 1003.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. 21, S. 603.
[6]) P. Friedländer und L. C. Schnell, Ber. d. d. chem. Ges. 30, S. 2151.

Kalilauge. Zu der Mischung setzt man dann unter Umschütteln in kleinen Portionen 60 g Methylsulfat. Unter beträchtlicher Erwärmung vollzieht sich die Bildung des Trimethyläthers, der sich auf der Oberfläche als ölige, beim Erkalten erstarrende Flüssigkeit abscheidet. Man treibt mit Wasserdämpfen über, wobei der Körper leicht im Kühler erstarrt, stellt das Destillat in Eis und saugt nach einigen Stunden ab. Ausbeute 12—13 g. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther erhält man lange, bei 52° schmelzende, weiße Nadeln.

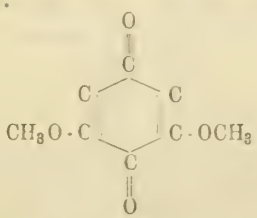
Einwirkung von Salpetersäure auf Phloroglucintrimethyläther.

1 g Phloroglucintrimethyläther wurde mit 15 g 10%iger Salpetersäure bei 50—60° geschüttelt. Als nach 1—2 Stunden die anfangs auftretende prächtig blaue Farbe verschwunden war, wurde abgekühlt und von den ausgeschiedenen Krystallen abgesaugt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurden lange, gelbbraune Nadeln erhalten, die bei 249° schmolzen und sich als stickstofffrei erwiesen. Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

0.1183 g Substanz lieferten 0.2474 g CO_2 und 0.0531 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_8O_4$:	Gefunden:
C: 57,12	57,04%
H: 4,81	5,03 „

Der Körper erweist sich also als das bereits bekannte Dimethoxychinon der Konstitution:



Die Darstellung des bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Phloroglucintrimethyläther intermediär entstehenden blauen Farbstoffes wird zweckmäßig auf folgende Art vorgenommen:

4 ccm 33%ige Salpetersäure werden auf einem Uhrglase auf dem Wasserbade vorgewärmt. Man gibt dann 0.5 g Phloroglucintrimethyläther hinzu und erwärmt noch einige Augenblicke, bis der Aether geschmolzen ist. Dann nimmt man sofort vom Wasserbade und rührt kräftig mit dem Glasstabe, bis die Masse zu krystallisieren beginnt. Nachdem man noch kurze Zeit hat erkalten lassen, saugt man ab, wäscht mit Wasser und trocknet möglichst rasch ohne Anwendung von Wärme im Vakuumexsiccator. Hat man zu lange erwärmt oder

nicht rasch genug gearbeitet, so ist dem Reaktionsprodukt bereits sichtlich Dimethoxychinon beigemengt. Es ist daher zu empfehlen, nicht größere Mengen als 0,5 g Trimethyläther auf einmal zu verarbeiten. Die Reaktion verläuft so rasch, daß man in einer Stunde bequem zehnmal 0.5 g verarbeiten kann. Ausbeute etwa 0,55 g Farbstoff.

Der blaue Farbstoff löst sich in Wasser, Alkohol, Aceton, Benzol, Essigäther, Aether und Chloroform. Er ist unlöslich in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff. Die Lösungen sind unbeständig; besonders wässerige Lösungen entfärben sich nach einiger Zeit, fast momentan beim Aufkochen, unter Abscheidung von Dimethoxychinon. Neben diesem konnte ein anderes festes Zersetzungsprodukt niemals aufgefunden werden. Die vom ausgeschiedenen Chinon abfiltrierte Flüssigkeit reagiert stark sauer, es läßt sich in ihr Salpetersäure nachweisen.

Erhitzt man den Farbstoff, so tritt bald eine lebhafte Verpuffung ein, wobei reichliche Mengen saurer Dämpfe entweichen. Der Rückstand, nach dem Trocknen etwa 70% des angewandten Farbstoffs, besteht wieder aus Dimethoxychinon.

Jobst und Hesse haben den Farbstoff bereits früher analysiert und darin gefunden:

C: 50,7%
H: 5,2 „.

Aehnliche Zahlen habe ich nie erhalten können, sondern im Durchschnitt aus mehreren Analysen gefunden:

C: 48,4%
H: 5,1 „
N: 7,0 „.

Da man keinerlei Garantien für die Reinheit des Körpers hat, so ist diesen Zahlen ein besonderer Wert nicht beizumessen.

Reduktion des Farbstoffs mit schwefliger Säure.

Trägt man den zerriebenen Farbstoff in kleinen Portionen in wässerige schweflige Säure ein, oder setzt man zu einer Lösung desselben schweflige Säure hinzu, so verschwindet die blaue Farbe rasch. Hat man in sehr konzentrierter Lösung gearbeitet, so krystallisiert ein Teil des Reaktionsproduktes heraus; anderenfalls filtriert man einige harzige Klumpen, in denen ein nicht näher untersuchter, krystallisierender Körper enthalten ist, ab und fällt die Leukobase durch Zusatz von Ammoniak aus. Die Base läßt sich gut aus Alkohol umkrystallisieren, ist aber schwer ganz weiß zu erhalten.

Sie schmilzt bei 142° und färbt sich nicht mit verdünnten Säuren, wohl aber mit konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salpetersäure. Bei der Analyse wurden folgende Werte gefunden:

1. 0,1487 g Substanz lieferten 0,3363 g CO_2 und 0,0907 g H_2O.
2. 0,1135 „ „ „ 0,2586 „ „ „ 0,0694 „ „
3. 0,1535 „ „ „ 0,3492 „ „ „ 0,0904 „ „
4. 0,1745 „ „ „ 0,3937 „ „ „ 0,1038 „ „
5. 0,2186 „ „ „ 7,6 ccm N, bei 21° und 765 mm gemessen.
6. 0,1327 „ „ „ 4,6 „ „ „ 16° „ 768 „ Druck gemessen.

Berechnet für $C_{18}H_{23}NO_6$:		Gefunden;				
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C: 61,84	61,68	62,14	62,04	61,53%	—	—
H: 6,65	6,84	6,85	6,60	6,67 „	—	—
N: 4,02	—	—	—	—	3,99	4,08%.

Zwei Methoxylbestimmungen nach Zeisel ergaben folgende Zahlen[1]):

1. 0,1520 g Substanz lieferten 0,5971 g AgJ.
2. 0,1891 „ „ „ 0,7412 „ „

Berechnet für $C_{18}H_{23}NO_6$:		Gefunden:	
		1.	2.
$6\,OCH_3$: 53,30% OCH_3		51,92	51,81%
$5\,OCH_3$: 44,42 „ „		—	—

Nach diesen Methoxylbestimmungen läßt sich die Formel $C_{18}H_{23}NO_6$ also auflösen in $C_{12}H_5(OCH_3)_6N$.

Um über die Funktion des Stickstoffs in der Base Aufschluß zu erhalten, wurde ihr Verhalten gegen salpetrige Säure studiert.

1 g der Base wurde in 40 g 5%iger Schwefelsäure gelöst, und die auf 0° abgekühlte Lösung mit einer gleichfalls eiskalten Lösung von 1 g Natriumnitrit versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich dabei schwach blau und scheidet einen reichlichen weißen Niederschlag ab. Dieser wurde gesammelt, ausgewaschen und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Es wurden so farblose Nadeln erhalten, die unter Zersetzung bei 193° schmolzen und bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

[1]) Die Bestimmungen ergaben 1,5% Methoxyl zu wenig. Läßt man den Kohlensäurestrom recht langsam gehen, so findet man noch ca. 0,5% Methoxyl weniger. Wenn schon ein Zweifel nicht bestehen kann, für welche Formel man sich zu entscheiden hat, so sei doch darauf hingewiesen, daß gerade mehrfach alkylierte Phloroglucinderivate häufig bei der Alkoxylbestimmung zu niedrige Werte liefern. Vergl. Kaufler, Monatsh. f. Chem. 21, S. 995.

1. 0,1447 g Substanz lieferten 0,3034 g CO_2 und 0,0748 g H_2O.
2. 0,1425 „ „ „ 9,3 ccm N, bei 24° und 760 mm gemessen.

Berechnet für $C_{18}H_{23}N_2O_7$:		Gefunden:	
		1.	2.
C:	57,10	57,18%	—
H:	5,87	5,80 „	—
N:	7,42	—	7,32%.

Der Körper muß seiner Bildungsweise und seinem Verhalten nach als ein Nitrosamin angesprochen werden. Seine Konstitution läßt sich durch die Formel $C_{12}H_4(OCH_3)_6N \cdot NO$ zum Ausdruck bringen, die der zu Grunde liegenden sekundären Base durch $C_{12}H_4(OCH_3)_6 \cdot NH$. Die zwölf Kohlenstoffatome, über deren Bindungsweise diese Formel noch nichts aussagt, sind in Gestalt zweier Benzolringe im Molekül enthalten, wie sich aus dem Verhalten bei der Oxydation ergibt. Durch einmaliges Aufkochen mit Kaliumdichromat in schwefelsaurer Lösung entsteht sehr glatt Dimethoxychinon. Bei einem quantitativ angelegten Versuche wurden z. B. 85% vom Gewicht der angewandten Base an Chinon erhalten. Eine so hohe Ausbeute ist natürlich nur dann möglich, wenn ein Molekül der Base $C_{12}H_4(OCH_3)_6 \cdot NH$ zwei Moleküle des Chinons $C_6H_2(OCH_3)_2 \cdot O_2$ liefert. In der Base müssen also zwei Benzolringe enthalten sein, womit die Bildungsart aller im Molekül enthaltenen Kohlenstoffatome bestimmt ist. Da die Methoxylgruppen in derselben Weise angeordnet sein werden, wie in dem Ausgangsmaterial, dem Phloroglucintrimethyläther, so hat man die Formel $C_{18}H_{23}NO_6$ aufzulösen in $C_6H_2(OCH_3)_3 \cdot NH \cdot C_6H_2(OCH_3)_3$ (aufgelöst s. S. 503).

Einwirkung von Alkalien auf den blauen Farbstoff.

Versetzt man eine Lösung des Farbstoffs mit Alkalien, so tritt sofort Entfärbung ein, indem sich eine braune Flüssigkeit bildet, aus der sich bei genügender Konzentration ein braunes, zähes Oel abscheidet. Säuert man gleich nach dem Alkalizusatz wieder an, so färbt sich die Flüssigkeit blau; läßt man die alkalische Lösung erst einige Zeit stehen, so wird durch Säurezusatz keine Blaufärbung mehr hervorgerufen.

W. Will[1]) hat früher angegeben, daß aus dem Farbstoff auf Zusatz von Alkali eine farblose, in Wasser unlösliche Base ausfällt, die sich in kalten Säuren wieder mit intensiv blauer Farbe löst. Trotz vielfacher Abänderungen der Versuchsbedingungen habe ich einen derartigen Körper nicht erhalten können. Indessen ist es gelungen, zwei andere Basen zu isolieren, von denen die eine rot gefärbt ist und sich in verdünnten Säuren mit blauer Farbe löst, die andere farblos ist und sich in verdünnten Säuren farblos löst.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 21, S. 603.

Die Darstellung der roten Base ist ziemlich schwierig; die besten Erfolge wurden noch nach dem folgenden Verfahren erzielt:

1 g des blauen Farbstoffs wird mit 7.5 ccm 4%iger alkoholischer Kalilauge so lange verrieben, bis alle blauen Stellen verschwunden sind. Man setzt dann in kleinen Portionen Wasser hinzu und reibt sehr stark mit dem Glasstabe. Tritt nicht in kürzester Zeit Krystallisation ein, so darf man den Versuch als mißlungen betrachten, es wird sich dann auf weiteren Wasserzusatz nur eine zähe Schmiere ausscheiden. Bei günstigem Verlauf erhält man nach kurzer Zeit einen Krystallbrei, den man mit etwas Wasser verdünnt und in Eis stellt. Nach einigen Stunden wird abgesaugt, ausgewaschen und möglichst rasch getrocknet. Man erhält so, nicht selten in recht guter Ausbeute, eine braune Krystallmasse. Große Verluste entstehen immer beim Umkrystallisieren, wozu etwa die 30fache Menge absoluten Alkohols verwandt wurde. Bei der zweiten oder dritten Krystallisation erhält man lange, prächtig rot gefärbte Nadeln, die in reinem Zustande auch nicht mehr so zersetzlich sind.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind nachstehend aufgeführt:

1. 0,1250 g Substanz lieferten 0,2789 g CO_2 und 0,0773 g H_2O.
2. 0,1515 „ „ „ 0,3383 „ „ „ 0,0900 „ „
3. 0,1347 „ „ „ 0,3001 „ „ „ 0,0794 „ „
4. 0,1366 „ „ „ 4,6 ccm N, bei 22° und 760 mm Druck.
5. 0,1439 „ „ verloren beim Trocknen im Kohlensäurestrome bei 110° 0,0162 g.

Berechnet für $C_{18}H_{21}NO_5 + C_2H_5 \cdot OH$:		Gefunden: 1.	2.	3.	4.	5.
C:	61,03	61,05	60,90	60,76%	—	—
H:	6,92	6,93	6,66	6,61 „	—	—
N:	3,57	—	—	—	3,82%	—
$C_2H_5 \cdot OH$:	11,71	—	—	—	—	11,33%.

Bei zwei Methoxylbestimmungen nach Zeisel wurden folgende Werte gefunden:

1. 0,1557 g Substanz lieferten 0,5509 g AgJ, statt 0,5578 g AgJ, die theoretisch bei Gegenwart von 5 Methoxylgruppen und 1 Molekül Krystallalkohol zu erwarten waren.
2. 0,1511 g Substanz lieferten 0,5341 g AgJ, statt 0,5413 AgJ.

Der Krystallalkohol wurde durch folgenden besonderen Versuch nachgewiesen: 0,1439 g der roten Base wurden drei Stunden lang im Kohlensäurestrom auf 110° erhitzt. Die entweichende Kohlensäure, die den ausgetriebenen Alkohol mit fortführte, wurde durch ein auf 0° abgekühltes Reagensglas geleitet, das 1 ccm Wasser enthielt. Bei Beendigung des Versuchs war die Base mißfarbig geworden und hatte 0,0162 g, gleich 11,33%, an Gewicht verloren. In dem vorgelegten

Wasser wurde mittels der Lieben'schen Probe Aethylalkohol durch die Bildung von Jodoformkrystallen mit Sicherheit erkannt. 1 ccm eines 1,5%igen Alkohols gab eine etwa ebenso starke Jodoformreaktion.

Ueber die mutmaßliche Konstitution der Base sind oben nähere Angaben gemacht worden.

Beim Uebergießen mit verdünnten Säuren tritt sofort eine prächtig blaue Färbung auf. Nach kurzem Erwärmen mit 33%iger Salpetersäure scheiden sich im Verlauf einiger Minuten kupferglänzende Krystalle ab, die sich in Wasser mit blauer Farbe lösen und ohne Zweifel ein Nitrat der Base darstellen. Dieses Salz zeigt die größte Aehnlichkeit mit dem aus Phloroglucintrimethyläther und Salpetersäure entstehenden, in kupferglänzenden Blättchen krystallisierenden blauen Farbstoff; ich glaube daher, daß dieser Farbstoff in der Hauptsache aus dem salpetersauren Salz der soeben beschriebenen Base $C_{18}H_{21}NO_6$ besteht.

Die Gewinnung einer zweiten Base durch Kalilauge geschah auf folgende Art:

2 g des blauen Farbstoffes wurden mit 10 g Alkohol und 10 g Wasser verrieben und dann 20 g 50%ige Kalilauge zugesetzt. Nach Verlauf von zwei Tagen hatten sich 0,6 g dunkel gefärbter Krystalle abgeschieden, die sich mit verdünnten Säuren nicht mehr blau färbten, wohl aber mit konzentrierter Schwefelsäure. Nach häufigem Umkrystallisieren wurde die Base fast weiß erhalten mit dem Schmelzpunkte 131—133°. Dem Aeußeren und ihrem Verhalten nach hat sie mit der aus dem blauen Farbstoffe durch Reduktion mit schwefliger Säure entstehenden Leukobase $C_{18}H_{23}NO_6$ große Aehnlichkeit; so liefert sie mit Natriumnitrit in eiskalter schwefelsaurer Lösung ein weißes Nitrosamin. Da sie sich von der oben als Hexamethoxydiphenylamin gekennzeichneten Base $C_{18}H_{23}NO_6$ in der Zusammensetzung um OCH_2 unterscheidet, so liegt die Vermutung nahe, daß in dieser Base ein Pentamethoxydiphenylamin vorliegt, welches infolge der langen Berührung mit der starken Kalilauge durch Spaltung aus der Farbbase $C_{18}H_{21}NO_6$ entstanden ist.

Die bei der Analyse erhaltenen Werte sind die folgenden:

1. 0,1179 g Substanz lieferten 0,2754 g CO_2 und 0,0718 g H_2O.
2. 0,1827 „ „ „ 6,9 ccm N, bei 18° und 756 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_5$:		Gefunden: 1.	2.
C:	63,91	63,71%	—
H:	6,64	6,83 „	—
N:	4,40	—	4,34%.

Mitteilung aus der pharmazeutischen Abteilung
des chemischen Instituts in Greifswald.

Die Halogenalkyladditionsprodukte des Sparteïns.

Von M. Scholtz und P. Pawlicki.

(Eingegangen den 27. VII. 1904.)

Das Sparteïn, das Alkaloid aus *Spartium scoparium*, ist seit seiner Entdeckung durch Stenhouse[1]) im Jahre 1851 Gegenstand wiederholter Untersuchung gewesen, ohne daß die Kenntnis des Baues seines Moleküls bis heute wesentlich gefördert wurde. Stenhouse gab die elementare Zusammensetzung der Base schon richtig an, nach der ihr, nach der heutigen Schreibweise, die Formel $C_{15}H_{26}N_2$ zukommt. Bernheimer[2]) beschrieb das Alkaloid, das durch Extraktion der Pflanzenteile mit schwefelsäurehaltigem Wasser, Destillation der konzentrierten, mit Natronlauge alkalisch gemachten Lösung, Isolierung und Fraktionierung des übergegangenen Oels gewonnen wird, als eine farblose, ölige Flüssigkeit, die unter einem Druck von 723 mm bei 311°, oder unter einem Druck von 20 mm bei 180—181° siedet. In seinen toxischen Wirkungen soll sich das Sparteïn teils dem Coniïn, teils dem Nikotin nähern. Aus jüngster Zeit liegen Untersuchungen über die Giftwirkung des Sparteïns von Muto und Ishizaka vor[3]). Durch die Untersuchungen von Ahrens[4]) wurde festgestellt, daß das Sparteïn bei der Destillation seines Sulfats mit Zinkstaub im Vakuum sowie auch bei der Destillation mit Kalk verschiedene Pyridinbasen liefert. Sehr empfindlich ist das Sparteïn gegen Oxydationsmittel, durch deren Anwendung Ahrens ein Oxysparteïn $C_{15}H_{24}N_2O$, ein Dioxysparteïn $C_{15}H_{26}N_2O_2$ und ein Trioxysparteïn $C_{15}H_{24}N_2O_3$ herzustellen vermochte, während Bernheimer[5]) und Bamberger[6]) bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat als Hauptprodukt Oxalsäure, in sehr geringer Menge aber eine Säure erhielten, die ebenfalls unzweifelhaft ein Pyridinderivat darstellt. Willstätter und Forneau[7]) zeigten, daß das Alkaloid in schwefelsaurer Lösung gegen Kaliumpermanganat

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 78, 15 (1851).
[2]) Gazz. chim. ital. 13, 451 (1883).
[3]) Arch. exper. Pathol. u. Pharmak. 50, 1 (1904).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2218 (1887); 21, 825 (1888); 24, 1095 (1891); 25, 3607 (1892); 26, 3035 (1893); 30, 195 (1897).
[5]) Loc. cit.
[6]) Liebig's Ann. d. Chemie 235, 376 (1886).
[7]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1912 (1902).

beständig ist und mithin keine Doppelbindung enthält. Beide Stickstoffatome sind tertiärer Natur, und zwar ist keines von beiden, wie Herzig und Meyer[1]) festgestellt haben, mit einer Methylgruppe verbunden, so daß vermutlich sämtliche Stickstoffvalenzen zur Bildung von Ringsystemen in Anspruch genommen sind.

Ganz neuerdings machten nun Willstätter und Marx[2]) die interessante Entdeckung, daß das Sparteïn mit dem in den Samen der gelben Lupine vorkommenden Lupinidin identisch ist, und wiesen gleichzeitig darauf hin, daß die Formel des Sparteïns $C_{15}H_{26}N_2$, da es keine Doppelbindung aufweist, verlangt, daß die Base entweder einen Ring von aromatischem Charakter, oder was wahrscheinlicher ist, vier gesättigte Ringe enthält.

Von den Stickstoffatomen des Sparteïns war bisher nur bekannt, daß sie tertiärer Natur sind. Wir hatten uns die Aufgabe gestellt, mit Hilfe der Halogenalkyladditionsprodukte zu untersuchen, ob die beiden Stickstoffatome gleiche oder verschiedene Funktionen besitzen. Es ist zu erwarten, daß das Alkaloid als bitertiäre Base zwei Moleküle eines Halogenalkyls addiert. Gelingt es nun, durch aufeinanderfolgende Einwirkung zweier verschiedener Halogenalkyle beispielsweise an das eine Stickstoffatom Jodmethyl, an das andere Jodäthyl anzulagern, so wird vermutlich bei der ersten Anlagerung dasjenige Stickstoffatom in Funktion treten, welches stärker basische Natur besitzt. Bringt man daher einmal zuerst Jodmethyl, das andere Mal Jodäthyl zur Anwendung, so werden sich die beiden folgenden isomeren Verbindungen herstellen lassen, in denen die beiden Stickstoffatome als N^a und N^b unterschieden sind:

$$C_{15}H_{26}\begin{matrix}N^a \cdot CH_3J\\ N^b \cdot C_2H_5J\end{matrix} \quad \text{und} \quad C_{15}H_{26}\begin{matrix}N^a \cdot C_2H_5J\\ N^b \cdot CH_3J\end{matrix}$$ [3])

Sind hingegen die beiden Stickstoffatome innerhalb des Moleküls symmetrisch gelagert, so daß sie durchaus gleichwertig sind, so müssen in beiden Fällen identische Reaktionsprodukte entstehen.

Der Versuch hat in dem ersteren Sinne entschieden, indem bei der Kombination von Sparteïn 1. mit Methyljodid und Aethyljodid, 2. mit Methyljodid und Jodessigsäuremethylester, 3. mit Benzyljodid und Jodessigsäuremethylester je zwei isomere Verbindungen erhalten wurden. Wir untersuchten auch die Einwirkungen einiger anderer Halogenalkyle gegen Sparteïn, wie nachfolgend beschrieben werden soll, brachen aber

[1]) Monatshefte f. Chemie 1895, 601.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2351 (1904).

[3]) Ueber ähnliche Isomerieverhältnisse beim Chinin s. Claus und Mallmann, Ber. 14, 78 (1881), beim Nikotin s. Pictet und Genequand, Ber. 30, 2117 (1897).

die Bearbeitung dieses Alkaloids mit Rücksicht auf die Arbeit von Willstätter und Marx ab.

Das Verhalten des Sparteïns gegen Jodäthyl in alkoholischer Lösung ist zuerst von Mills[1]) untersucht worden, der hierbei nicht das normale Produkt der Anlagerung von ein oder zwei Molekülen Jodäthyl an ein Molekül Base erhielt, sondern eine Verbindung, die durch Addition von ein Molekül Jodäthyl und ein Molekül Jodwasserstoff an ein Molekül des Alkaloids entstanden war: $C_{15}H_{26}N_2 < \begin{matrix} C_2H_5J \\ HJ \end{matrix}$. Dieses eigentümliche Verhalten des Sparteïns wurde später von Bamberger[2]) bestätigt. Es beteiligt sich hier also auch der Alkohol an der Reaktion. Bamberger zeigte nun, daß man bei Ausschluß von Alkohol das normale Jodalkyladditionsprodukt erhält. So gewann er die Verbindungen $C_{15}H_{26}N_2 \cdot C_2H_5J$ und $C_{15}H_{26}N_2 \cdot CH_3J$. Dies sind die einzigen, bisher bekannten Jodalkyladditionsprodukte des Sparteïns.

Auch bei der Einwirkung von Methyljodid auf Sparteïn in methylalkoholischer Lösung bei 100° entsteht kein normales Anlagerungsprodukt, vielmehr erhielten wir die Verbindung $C_{15}H_{26}N_2 \cdot CH_3J \cdot HJ$, die sich sowohl aus Alkohol, wie aus Wasser gut umkrystallisieren läßt und dann farblose Prismen bildet, deren Schmelzpunkt bei 226° liegt.

Analyse:

0,1996 g Substanz gaben 0,2784 g CO_2 und 0,1130 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{26}N_2 \cdot CH_3J \cdot HJ$:		Gefunden:
C	38,0	38,1 %
H	5,9	6,2 „.

Versetzt man die wässerige Lösung dieser Verbindung mit starker Kalilauge, so entsteht ein weißer Niederschlag, der mit dem von Bamberger dargestellten Sparteïnmonojodmethylat $C_{15}H_{26}N_2 \cdot CH_3J$ identisch ist. Bamberger beobachtete bei der Behandlung des jodwasserstoffsauren Sparteïnmonojodäthylats $C_{15}H_{26}N_2 \cdot C_2H_5J \cdot HJ$ mit Natronlauge die Abscheidung von freiem Sparteïn und die Entstehung einer krystallisierten Verbindung, die er für Sparteïnmonojodäthylat hielt. Eine solche Zersetzung ist indessen mit der Zusammensetzung des jodwasserstoffsauren Sparteïnmonojodäthylats nicht in Einklang zu bringen, das sich mit Lauge nur im Sinne der beiden folgenden Gleichungen umsetzen kann:

$$C_{15}H_{26}N_2 < \begin{matrix} HJ \\ C_2H_5J \end{matrix} + NaOH = C_{15}H_{26}N \cdot C_2H_5J + NaJ + H_2O$$

oder

$$2\,C_{15}H_{26}N_2 < \begin{matrix} HJ \\ C_2H_5J \end{matrix} + 2\,NaOH =$$

$$C_{15}H_2 \cdot N_2 < \begin{matrix} C_2H_5J \\ C_2H_5J \end{matrix} + C_{15}H_{26}N_2 + 2\,NaJ + 2\,H_2O.$$

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 125, 71 (1863).
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 235, 376.

Scheidet sich demnach Sparteïn ab, so kann sich neben diesem nur Sparteïndijodäthylat gebildet haben. Wir beobachteten, wie erwähnt, bei der Methylverbindung keine Abscheidung von Sparteïn, sondern nur die Entstehung des Monojodmethylats, entsprechend der Gleichung:

$$C_{15}H_{26}N_2{<}\begin{matrix}HJ\\CH_3J\end{matrix} + KOH = C_{15}H_{26}N_2 \cdot CH_3J + NaJ + H_2O.$$

Dieses Monojodmethylat ist identisch mit der durch direkte Anlagerung von Jodmethyl an Sparteïn unter Ausschluß von Alkohol entstehenden Verbindung. Sie wurde schon von Bamberger dargestellt (s. oben), ihr Schmelzpunkt aber nicht angegeben. Er liegt bei 234°.

Die Anlagerung eines zweiten Moleküls Halogenalkyl erfolgt wesentlich schwieriger, wie die des ersten, und nur bei längerem Erhitzen. Wir gewannen die Verbindung $C_{15}H_{26}N_2{<}\begin{matrix}CH_3J\\C_2H_5J\end{matrix}$ durch vierstündiges Erhitzen des Monojodmethylats mit überschüssigem Jodäthyl auf 120°. Sie besitzt die üblichen Lösungsverhältnisse der Jodalkylate, sie ist löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Aether. Der Inhalt der Bombe wurde nach dem Verdunsten des überschüssigen Aethyljodids aus Alkohol umkrystallisiert, wobei das Reaktionsprodukt in Tafeln vom Schmelzpunkt 239° erhalten wurde.

Analyse:

0,1818 g Substanz gaben 0,1613 g AgJ.

Berechnet für $C_{15}H_{26}N_2 \cdot CH_3J \cdot C_2H_5J$:	Gefunden:
J 47,8	47,9%.

Die isomere Verbindung, $C_{15}H_{26}N_2{<}\begin{matrix}C_2H_5J\\CH_3J,\end{matrix}$ entsteht auf analoge Weise durch Erhitzen des Monojodäthylats[1]) mit überschüssigem Methyljodid.

Analyse:

0,1003 g Substanz gaben 0,0892 g AgJ.

Berechnet für $C_{15}H_{26}N_2 \cdot C_2H_5J \cdot CH_3J$:	Gefunden:
J 47,8	47,9%.

Die Verbindung unterscheidet sich schon äußerlich von der Isomeren, indem sie aus wässeriger Lösung große, gut ausgebildete Oktaëder bildet. Sie schmilzt bei 246°, die Schmelzpunkte beider Verbindungen liegen mithin nur um 7° auseinander, sind aber bei wiederholtem Umkrystallisieren durchaus konstant. Mischt man gleiche Mengen beider Verbindungen, so liegt der unscharfe Schmelzpunkt etwa 15° tiefer, wodurch die Verschiedenheit der beiden Verbindungen gewährleistet wird.

[1]) Den Schmelzpunkt des schon von Bamberger dargestellten Monojodäthylats fanden wir bei 231°.

Die Fähigkeit der Halogenalkyle zur Anlagerung an tertiäre Basen ist außerordentlich verschieden. Nach den Untersuchungen Wedekind's[1]) sind nächst dem Methyljodid besonders das Allyljodid, das Benzyljodid und der Jodessigsäuremethylester, $CH_2J \cdot CO_2CH_3$, zur Anlagerung geneigt. Wir wählten die beiden letzten Verbindungen zu weiteren Versuchen.

3 g Sparteïn wurden mit der molekularen Menge Benzyljodid versetzt und bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach kurzer Zeit erstarrt das Gemisch. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 230°, die sich in Alkohol, Chloroform und heißem Wasser leicht lösen, in kaltem Wasser schwer, in Aether unlöslich sind. Die Verbindung stellt das Monojodbenzylat dar.

Analyse:

0,1304 g Substanz gaben 0,0685 g.

Berechnet für $C_{15}H_{26}N_2 \cdot C_6H_5 \cdot CH_2J$:	Gefunden:
J 28,1	28,2%.

Das Anlagerungsprodukt eines Moleküls Jodessigsäuremethylester an Sparteïn ist ebenso leicht zu erhalten.

Der Jodessigsäuremethylester wurde nach der von Aronstein und Kramps[2]) gegebenen Vorschrift aus Monochloressigsäuremethylester und Jodkalium dargestellt und, entsprechend den Angaben dieser Autoren, als ein die Augen heftig zu Tränen reizendes farbloses Oel vom Siedepunkt 169—171° erhalten. Molekulare Mengen von Sparteïn und Jodessigsäuremethylester geben nach kurzer Zeit ein krystallinisches Reaktionsprodukt, das, aus Alkohol umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 230° bildet. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie beim Sparteïnbenzyljodid.

Analyse:

0,1230 g Substanz gaben 0,2234 g CO_2 und 0,0914 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{26}N_2 \cdot JCH_2 \cdot CO_2CH_3$:	Gefunden:
C 49,7	49,6%
H 7,1	7,3 „.

Zur Darstellung der beiden Isomeren

$$C_{15}H_{23}N_2 < \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH_2J \\ CH_2J \cdot CO_2CH_3 \end{matrix} \quad \text{und} \quad C_{15}H_{23}N_2 < \begin{matrix} CH_2J \cdot CO_2CH_3 \\ C_6H_5 \cdot CH_2J \end{matrix}$$

wurde einerseits Sparteïnbenzyljodid mit Jodessigsäuremethylester, andererseits Sparteïnjodessigsäuremethylester mit Benzyljodid vier Stunden im geschlossenen Rohre auf 120° erhitzt. Die Reaktion zwischen Sparteïnbenzyljodid und Jodessigester vollzog sich ohne An-

[1]) Liebig's Annalen 318, 90 (1901).

[2]) Ber. 14, 604 (1881).

wendung eines Lösungsmittels. Das Reaktionsprodukt, eine krystallinische, braune Masse, wurde aus Alkohol in farblosen Krystallen erhalten, die bei 219° schmelzen.

Analyse:

0,1274 g Substanz gaben 0,0922 g AgJ.

Berechnet für $C_{15}H_{26}N_2 < \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH_2J \\ CH_2J \cdot CO_2CH_3 \end{matrix}$:	Gefunden:
J 38,9	39,1 %.

Die Darstellung des Isomeren gelang nicht ohne Lösungsmittel. Beim Erhitzen von Sparteïnjodessigester mit Benzyljodid trat keine Reaktion ein, löst man aber die Reagentien in Chloroform und erhitzt diese Lösung im geschlossenen Rohr vier Stunden auf 120°, so erhält man das Reaktionsprodukt nach dem Verdunsten des Chloroforms als eine dickflüssige Masse. Wird diese in Alkohol aufgenommen und mit Aether bis zur Trübung versetzt, so scheiden sich bei längerem Stehen farblose Blättchen ab. Diese zeigen nach wiederholtem Umkrystallisieren aus heißem Wasser den Schmelzpunkt 245°.

Analyse:

0,1246 g Substanz gaben 0,0904 g AgJ.

Berechnet für $C_{15}H_{26}N_2 < \begin{matrix} CH_2J \cdot CO_2CH_3 \\ C_6H_5 \cdot CH_2J \end{matrix}$:	Gefunden:
J 38,9	39,1 %.

Als drittes Paar von Isomeren wurden die beiden Verbindungen aus Sparteïnjodmethylat + Jodessigsäuremethylester und aus Sparteïnjodessigsäuremethylester + Methyljodid dargestellt. Sparteïnmonojodmethylat und Jodessigsäuremethylester geben nach vierstündigem Erhitzen auf 120° eine braune, schmierige Krystallmasse, die nach dem Abpressen auf dem Tonteller und Umkrystallisieren aus Alkohol als schwach rötliche Blättchen vom Schmelzpunkt 232° erhalten wurden.

Analyse:

0,1084 g Substanz gaben 0,0849 g AgJ.

Berechnet für $C_{15}H_{26}N_2 < \begin{matrix} CH_3J \\ CH_2J \cdot CO_2CH_3 \end{matrix}$:	Gefunden:
J 44,1	43,8 %.

Zur Darstellung der isomeren Verbindung wurde der oben beschriebene Sparteïnjodessigsäuremethylester mit Jodmethyl auf 120° erhitzt. Das Reaktionsprodukt ist ebenfalls nicht farblos zu erhalten, sondern behält bei wiederholtem Umkrystallisieren eine schwach rötliche Farbe, sein Schmelzpunkt liegt bei 249°.

Analyse:

0,1548 g Substanz gaben 0,1269 g AgJ.

Berechnet für $C_{15}H_{26}N_2 < \begin{matrix} CH_2J \cdot CO_2CH_3 \\ CH_2J \end{matrix}$:	Gefunden:
J 44,1	44,2 %.

Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Sparteïn in alkoholischer Lösung entsteht, wie oben beschrieben wurde, das jodwasserstoffsaure Sparteïnmonojodmethylat $C_{15}H_{26}N_2{<}^{H,J}_{CH_3,J}$. Eine Verbindung derselben Zusammensetzung erhält man bei der Einwirkung von Methyljodid auf jodwasserstoffsaures Sparteïn. Die nach diesen beiden Verfahren hergestellten Verbindungen müssen identisch sein, wenn bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Sparteïn in alkoholischer Lösung zuerst das jodwasserstoffsaure Sparteïn entsteht und dann erst die Anlagerung von Jodmethyl stattfindet, sie werden aber isomer sein, wenn der Reaktionsverlauf der umgekehrte ist. Nun hat Bamberger[1]) gezeigt, daß aus Sparteïn und Jodmethyl in alkoholischer Lösung in der Kälte nur das Sparteïnmonojodmethylat entsteht, während wir bei 100° das jodwasserstoffsaure Jodmethylat erhielten. Demnach findet zuerst Anlagerung von Jodmethyl und erst später durch Zersetzung überschüssigen Jodmethyls Bildung und Anlagerung von Jodwasserstoffsäure statt. Dennoch ist dieses jodwasserstoffsaure Sparteïnjodmethylat nicht isomer, sondern identisch mit demjenigen, welches durch Erhitzung von jodwasserstoffsaurem Sparteïn mit Jodmethyl entsteht. Es ist demnach anzunehmen, daß bei einer der beiden Reaktionen eine Umlagerung stattfindet. Ebenso sind natürlich die beiden aus diesen jodwasserstoffsauren Salzen durch Kalilauge abgeschiedenen Jodmethylate identisch.

Außer Methyljodid, Aethyljodid, Benzyljodid und Jodessigsäuremethylester, die zur Gewinnung isomerer Verbindungen dienten, ließen wir auch Isoamyljodid und ortho-Xylylenbromid auf Sparteïn einwirken, wobei sich herausstellte, daß die Bildung eines jodwasserstoffsauren Sparteïnjodalkylats auch bei der Anwendung von Amyljodid in alkoholischer Lösung stattfand, dieser Reaktionsverlauf scheint daher dem Sparteïn eigentümlich zu sein.

Isoamyljodid gehört zu denjenigen Alkyljodiden, die sich nur langsam an tertiäre Basen anlagern und beim Erhitzen mit Basen leicht unter Bildung von Jodwasserstoffsäure zersetzt werden. Demnach waren die Ausbeuten bei Anwendung von Amyljodid beträchtlich geringer, wie bei den anderen Halogenalkylen.

5 g Sparteïn wurden in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Isoamyljodid eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten schieden sich fast farblose Tafeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 227° zeigten. Wie die Analyse zeigt, lag das jodwasserstoffsaure Sparteïnjodamylat vor. Zu weiteren Versuchen reichte das Material nicht aus.

---

[1]) Loc. cit., S. 375.

Analyse:

0,1767 g Substanz gaben 0,1475 g AgJ.

Berechnet für $C_{15}H_{26}N_2 \cdot C_5H_{11}J \cdot HJ$:	Gefunden:
J 45,3	45,1%.

Wird Sparteïn ohne Lösungsmittel mit der molekularen Menge Isoamyljodid eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, so scheiden sich nach dem Erkalten farblose Tafeln vom Schmelzpunkt 229° ab.

Analyse:

0,1218 g Substanz gaben 0,0665 g AgJ.

Berechnet für $C_{15}H_{23}N_2 \cdot C_5H_{11}J$:	Gefunden:
J 29,4	29,5%.

Wendet man hierbei auf ein Molekül Sparteïn zwei Moleküle Isoamyljodid an, so erhält man nach dreistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade nahezu farblose Täfelchen, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren den konstanten Schmelzpunkt 230° zeigen.

Analyse:

0,1356 g Substanz gaben 0,2382 g CO_2 und 0,0978 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{26}N_2(C_5H_{11}J)_2$:	Gefunden:
C 47,6	47,9%
H 7,6	8,0„.

Das ortho-Xylylenbromid $C_6H_4{<}^{CH_2Br}_{CH_2Br}$ gehört zu denjenigen Halogenverbindungen, die sich sehr leicht mit zwei Molekülen einer tertiären Base oder mit einem Molekül einer bitertiären Base vereinigen. Für eine Reihe von Alkaloiden ist dies früher von M. Scholtz[1]) gezeigt worden. So vereinigt sich auch das Sparteïn, wenn es mit der molekularen Menge Xylylenbromid in Chloroformlösung erwärmt wird, zu einer gut krystallisierenden Verbindung, die aus Alkohol umkrystallisiert farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 237° bildet.

Analyse:

0,1312 g Substanz gaben 0,0987 g AgBr.

Berechnet für $C_{15}H_{26}N_2 \cdot C_6H_4(CH_2Br)_2$:	Gefunden:
Br 32,1	32,0%.

Auffallend ist, daß die Schmelzpunkte der verschiedenen Jodalkylate des Sparteïns einander sehr nahe liegen. Die Schmelzpunkte der vierzehn in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen liegen sämtlich zwischen 219 und 249°.

[1]) Archiv d. Pharm. 237, 200 (1899). Vergl. auch Ber. d. d. chem. Ges. 31, 414, 627, 1154, 1707 (1898).

Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium
der Herzoglich Technischen Hochschule zu Braunschweig.
Von H. Beckurts.

Ueber Oleum Pini silvestris und Oleum Pini Strobi.

Von Julius Tröger und Alfred Beutin.

(Eingegangen den 9. VIII. 1904.)

Ueber Fichtennadelöle liegen bereits eingehende Untersuchungen in der Literatur von J. Bertram und H. Walbaum[1]) vor, die uns zeigen, daß in fast allen diesen Oelen Bornylacetat neben verschiedenen Terpenen von den Formeln $C_{10}H_{16}$ bezw. $C_{15}H_{24}$ vorkommt, und daß genannter Ester den eigentlichen Träger des Tannenduftes darstellt. In der zitierten Abhandlung findet sich auch eine Prüfung des deutschen Kiefernnadelöles (Pinus silvestris L.) verzeichnet, und zwar benutzten die genannten Autoren zu dieser Untersuchung das ätherische Oel, das aus einem größeren Quantum frisch gepflückter Kiefernnadeln im Dezember destilliert worden war. Die Untersuchung dieses Oeles ergab Rechts-Pinen, Rechts-Silvestren, Kadinen und einen Essigsäureester, wahrscheinlich Bornylacetat (3,5%). Das Oel, dessen Untersuchung wir nachstehend beschreiben, stammte, wie das gleichfalls von uns untersuchte Oleum Pini Strobi von Herrn Apothekenbesitzer Dr. Weppen in Blankenburg a. H. Die Oele waren aus den im Frühjahr gesammelten jungen Trieben destilliert und seinerzeit dem Vorstande des pharmazeutisch-chemischen Laboratoriums, Herrn Geh. Rat Prof. Dr. H. Beckurts von Herrn Dr. Weppen in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt, wofür wir an dieser Stelle Herrn Dr. Weppen unseren verbindlichsten Dank uns auszusprechen erlauben. Es war nun von Interesse, ob dieses uns zur Prüfung vorliegende, aus jungen Trieben destillierte Oel wohl dieselben Bestandteile enthielte wie das seinerzeit von Bertram und Walbaum untersuchte Produkt, das aus Nadeln, die in einer späteren Jahreszeit gesammelt waren, durch Destillation gewonnen war. Unsere Untersuchung, die nebenbei gesagt, sehr viel Schwierigkeiten bot, ließ uns mit Sicherheit in beiden Oelen nur das Pinen sowie einen Ester und freien Alkohol erkennen. Silvestren konnten wir nicht nachweisen, ob Kadinen in den hochsiedenden Anteilen der Oele enthalten ist, vermögen wir nicht anzugeben, da wir in dem stark sauerstoffhaltigen Oele kein HCl-Additionsprodukt erhielten, und eine Trennung der hochsiedenden

[1]) Arch. Pharm. 231, 290—305.

Fraktionen infolge sehr starker Verharzung dieser Anteile sich nicht ausführen ließ. Auch über die Natur des freien und gebundenen Alkohols vermögen wir keine sicheren Angaben zu machen. Es scheint der freie Alkohol ein dickliches Oel zu sein und muß Borneol, wenn es wirklich in diesen Oelen anwesend ist, sehr schwierig nachzuweisen sein, da wir wenigstens mit Methoden, die uns bei anderen Oelen leicht den Nachweis von Borneol gestatteten, nicht zum gewünschten Ziele gelangten. Wenn wir trotz alledem diese noch unabgeschlossenen Versuche hier mitteilen, so geschieht es lediglich, weil vorläufig unser Materialvorrat durch die große Anzahl von negativ verlaufenen Versuchen zu Ende ging, und uns vor der Hand weiteres Material nicht zur Verfügung steht. Doch hoffen wir im nächsten Jahre die Untersuchung wieder aufnehmen zu können, um dann an Oelen, die zu verschiedenen Jahreszeiten bereitet sind, die von uns begonnene Prüfung fortzusetzen. Vielleicht läßt sich dann an solchen zu verschiedenen Zeiten bereiteten Oelen die Bildung und das Vorkommen der von Bertram und Walbaum aufgefundenen Terpene schrittweise verfolgen.

Deutsches Kiefernnadelöl (Oleum Pini silvestris)

(aus jungen Frühjahrstrieben bereitet).

Das von uns untersuchte Oel ist fast farblos, ist weder dick- noch dünnflüssig und besitzt das spezifische Gewicht 0.871 bei 20°. Versuche, das Oel fraktioniert zu destillieren, führten nicht zum Ziele, sie mögen daher hier nicht näher beschrieben sein. Einheitliche Fraktionen ließen sich hierbei nicht gewinnen, selbst wenn die fraktionierte Destillation wiederholt und unter Zuhilfenahme von metallischem Natrium ausgeführt wurde. Doch ließen solche Versuche an dem öfteren Trübwerden der Destillate erkennen, daß ein Alkohol in dem Oel zugegen sein muß, der beim Erhitzen Neigung zur Wasserabspaltung zeigt, und der zum Teil mit den Terpenen übergeht. Fraktionen, die mit getrockneten Oelen über Natrium destilliert waren, wurden beispielsweise erhalten. I. Fraktion, Sdp. 156—159°, $D_{16} = 0{,}861$, $n_D = 1{,}46812$ bei 20°. Drehungsvermögen im 200 mm-Rohr + 13,5°. II. Fraktion, Sdp. 159—165°, $D_{16} = 0{,}8613$, $n_D = 1{,}4694$ bei 20°. III. Fraktion, Sdp. 165—175°, $D_{15} = 0.8705$.

Bei einem anderen Versuche hatten wir das Rohöl mit einer konzentrierten Lösung von salicylsaurem Natrium (1:1) geschüttelt und den von der Salzlösung nicht aufgenommenen Anteil des Oeles nach dem Waschen und Trocknen fraktioniert destilliert. Wir erhielten hierbei folgende Fraktionen, I. Sdp. 156—163° und Sdp. 163—165°.

Die erwähnte Behandlung mit der konzentrierten Natriumsalicylatlösung sollte eine Trennung der sauerstoffhaltigen Bestandteile des Oeles von den Terpenen bezwecken. Von M. Duyk[1]) liegt nämlich eine Arbeit vor, in der gezeigt wird, daß in gewissen ätherischen Oelen die sauerstoffhaltigen Bestandteile der flüchtigen Oele leicht von mäßiger Natriumsalicylatlösung aufgenommen werden. Wir hofften so aus dem Rohöle die sauerstoffhaltigen Bestandteile entfernen zu können und so zu einem Oele zu gelangen, das in der Hauptsache nur aus Terpenen hätte bestehen müssen. Die Methode bewährte sich im gegebenen Falle nicht, da nur relativ geringe Mengen der sauerstoffhaltigen Bestandteile von salicylsaurem Natrium aufgenommen wurden. Von den beiden obengenannten Fraktionen wurde die zweite (163—165°) nochmals fraktioniert destilliert, wobei die Fraktionen 156—159° und 159—165° resultierten. Um nun die Frage nach dem Vorhandensein von Silvestren, dessen Nachweis uns weder im Rohöl noch in den einzelnen Fraktionen mit Hilfe der bekannten Reaktion (Einwirkung von konzentriertem H_2SO_4 auf das in Essigsäureanhydrid gelöste Oel) gelingen wollte, zu entscheiden, haben wir die Fraktionen 156—163°, 156—159° und 159—165° in der üblichen Weise mit Nitrosylchlorid behandelt und die gut krystallisierenden Nitrosochloride mit Benzylamin in die entsprechenden Nitrolamine verwandelt. Die entsprechenden Nitrosylchloride hatten Schmelzpunkte, die etwas höher lagen als diejenigen des Pinennitrosochlorids, es hätte daher wohl auch Silvestrennitrosochlorid beigemengt sein können. Diese Annahme bestätigte sich jedoch nicht, da die aus den Nitrosochloriden durch Einwirkung von Benzylamin erhaltenen Nitrolbenzylamine nach ihrem Schmelzpunkte für das Nitrolamin des Pinens sprachen. Das Pinennitrosochlorid[2]) schmilzt bei 103°, das zugehörige Nitrolamin bei 122—123°, das Silvestrennitrosochlorid schmilzt bei 106—107°; die daraus mit Benzylamin gewonnene Nitrolaminbase schmilzt bei 71—72°. Wir fanden bei den Fraktionen folgende Schmelzpunkte für die Nitrosochloride bezw. Nitrolamine:

	Nitrosochlorid	Nitrolamin
Fraktion 156—163°	Schmp. 107°	Schmp. 122°
„ 156—159°	„ 109°	„ 122°
„ 159—165°	„ 108°	„ 122°.

Die Nitrosochloride waren allerdings nicht durch Umkrystallisieren gereinigt, daher erklären sich vielleicht ihre etwas anders gefundenen

[1]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. **1899**, 390, u. Pharm. Zentrh. **1900**, 126.

[2]) Nach Angaben von W. A. Tilden (Proc. Chem. Soc. **20**, 122) soll der Schmp. bei 115° liegen.

Schmelzpunkte. Die Nitrolamine zeigen aber sehr deutlich, daß Silvestren nicht zugegen sein kann, da wir sonst nicht so scharf den Schmelzpunkt des Pinennitrolamins erhalten haben würden. Für das Nichtvorhandensein des Silvestrens spricht aber nicht bloß der bei den einzelnen Fraktionen erhaltene Schmp. 122°, sondern auch das Ausbleiben der bekannten Silvestrenreaktion mittelst H_2SO_4 in Essigsäureanhydridlösung, sowie eine Reihe von vergeblichen Versuchen, bei denen wir Fraktionen, in denen, dem Siedepunkte gemäß, Silvestren hätte zugegen sein können, mit Eisessig, Bromwasserstoff bezw. mit trockenem HCl in absolut ätherischer Lösung behandelten. Es gelang uns in keinem Falle, trotzdem wir die Versuche in der verschiedensten Weise modifizierten, zu einem festen Halogenwasserstoffadditionsprodukte zu gelangen. Da auch das Rohöl mit Eisessigbromwasserstoff selbst beim wochenlangen Stehen keine krystallinische Abscheidung eines HBr-Produktes lieferte, so scheint wohl mit ziemlicher Sicherheit auch die Anwesenheit des Kadinens, welches Bertram und Walbaum im deutschen Kiefernnadelöl nachgewiesen haben, ausgeschlossen. Es ist uns somit nur der Nachweis von Rechts-Pinen in dem von uns untersuchten Oele gelungen.

Wir haben nun in dem Rohöle die Menge des gebundenen und des freien Alkohols bestimmt. Durch Erhitzen des Oeles mit alkoholischem Kali und Rücktitration des nicht verbrauchten Kalis ermittelten wir den Estergehalt des Oeles zu **3,23** %. Hierbei haben wir für die Berechnung des Esters die Formel $C_{10}H_{17}O(CO\,CH_3)$, M = 196, zu Grunde gelegt. Die Essigsäure wurde in einer größeren Oelmenge nach der Verseifung derselben nachgewiesen. Ob nun die für den Alkohol zu Grunde gelegte Formel $C_{10}H_{18}O$ die richtige ist, läßt sich vorläufig nicht entscheiden, da es uns bisher trotz recht vieler dahin zielender Versuche nicht gelang, denselben in reinem Zustande zu isolieren. Um die Menge des freien Alkohols zu ermitteln, acetylierten wir eine gewogene Menge Rohöl, indem wir das Oel mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem essigsaurem Natrium mehrere Stunden am Rückflußkühler über freier Flamme erhitzten. Das acetylierte Oel wurde dann gut mit Wasser und verdünnter Natronlauge gewaschen und das schließlich vollständig neutral reagierende Oel nach dem Trocknen über geschmolzenem Na_2SO_4 wie oben mit alkoholischem Kali verseift und das nicht verbrauchte Kali zurücktitriert.

0,17525 g des neutral reagierenden, acetylierten Rohöles brauchten zur Verseifung 2,7 ccm ½ N.-KOH, dies entspricht unter Zugrundelegung der Esterformel $C_{10}H_{17}O(CO\,CH_3)$ einem Gehalt von **15,1** % Ester.

Bei zwei weiteren Versuchen wurden **14,81** % und **15,15** % Ester ermittelt. Hiernach ist also eine der Differenz (15,1 − 3,2) ent-

sprechende Estermenge als freier Alkohol in dem Rohöl enthalten. Demnach würden **9,3 %** freier Alkohol in dem ursprünglichen Oele enthalten sein, wobei allerdings die Formel $C_{10}H_{18}O$ willkürlich der Berechnung zu Grunde gelegt ist.

Wir haben auch von einem acetylierten Oele das spezifische Gewicht ermittelt und für dasselbe 0,8682 bei 20° gefunden. In der Annahme, daß es nun vielleicht möglich sein könnte, in dem esterifizierten Oele durch Destillation unter vermindertem Drucke eine Trennung der Terpene von dem Ester zu bewerkstelligen, haben wir eine größere Menge des acetylierten Oeles bei 44 mm Druck destilliert. Das bei 60—65° übergehende Oel enthielt 5 % Ester, der Destillationsrückstand 20 % Ester. Durch Wiederholung der Destillation gelangten wir zu einem Rückstand mit 43 % Ester und zu einem vollständigen esterfreien Destillate, das aus Terpenen bestehen mußte, aber weder mit HCl noch mit HBr ein festes Additionsprodukt lieferte, ein Beweis dafür, daß solche Terpene, die mit diesen Halogenwasserstoffsäuren Additionsprodukte zu bilden vermögen, ausgeschlossen sein müssen. Versuche, die eine vollständige fraktionierte Destillation des acetylierten Oeles bezweckten, waren nicht befriedigend. Wir erhielten bei 34 mm Druck Fraktionen, deren erste Anteile aus Pinen bestanden, während die weiteren Anteile keine einheitlichen Produkte darstellten und darauf hinwiesen, daß auch hier im Vakuum eine Polymerisierung einzutreten schien, so daß ziemlich viel dickliches Oel und braune feste Rückstände bei sehr lang fortgesetzter Destillation resultierten. Um festzustellen, wie hoch man den Estergehalt in den Fraktionen wohl treiben könne, haben wir nochmals bei 26 mm Druck den bis 75° übergehenden Anteil, sowie die über diese Temperaturgrenze übergehende Portion gesammelt. Die Fraktion $Sdp._{26}$ bis 75° siedete bei gewöhnlichem Drucke bei 140—180° und enthielt **53,69 %** Ester, die Fraktion $Sdp._{26} > 75°$ siedete bei gewöhnlichem Drucke zwischen 180 und 210° und enthielt nur **49,2 %** Ester, der Rest des Oeles verdickte sich sehr stark. Es war somit nicht möglich, zu reinem Ester zu gelangen, da unsere Versuche keinen Anteil erkennen ließen, der aus nahezu 100 % Ester bestand. Wir haben zwar aus solchen, an Ester angereicherten Oelen den freien Alkohol zu isolieren versucht, doch ging nach dem Verseifen des Esters bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf nur sehr wenig über, während der Hauptanteil im Destillationskolben zurückblieb und verharzt war. Nachdem also diese von uns beschrittenen Wege nicht zum gewünschten Ziele geführt hatten, versuchten wir, ob sich nicht durch Einhaltung ziemlich niedriger Temperatur eine Trennung in Terpene und sauerstoffhaltige Bestandteile erzielen ließe. Wir sammelten daher bei 24 mm Druck

den bis 75° übergehenden Anteil, der nur aus Rechts-Pinen bestand und unterbrachen die Destillation unter vermindertem Drucke, wenn bei 75° kein Produkt mehr überging. Es blieb dann im Destillationsgefäße eine gelbe dickliche Flüssigkeit zurück. Von dieser dicklichen Substanz, die den Alkohol und den Ester enthalten mußte, haben wir, um einigermaßen Aufschluß über etwaige Bestandteile zu erlangen, eine Elementaranalyse ausgeführt, die uns aber keinen Aufschluß gab, sondern uns nur unsere Annahme bestätigte, daß auch wohl außer dem freien Alkohol und der geringen Estermenge noch andere sauerstoffreichere Bestandteile in dem dicklichen Anteile des Oeles enthalten sein müssen.

Analysen

des bei 24 mm bei 75° nicht übergegangenen Anteiles des Rohöles.

I. 0,2420 g Substanz gaben 0,6405 g CO_2 = **72,2** % C u. 0,2026 g H_2O = **9,3** % H.
II. 0,2435 „ „ „ 0,6409 „ „ = **71,8** „ „ „ 0,203 „ „ = **9,5** „ „

	Berechnet auf die Formeln		Gefunden:	
	$C_{10}H_{16}O$:	$C_{10}H_{18}O$:	I.	II.
C =	78,9	77,9	72,2	71,8 %
H =	10,6	10,6	9,3	9,5 „.

Die Analysen zeigen also, daß das dickliche Oel nicht bloß aus einem durch die geringe Estermenge verunreinigten Alkohol bestehen konnte; der Gehalt eines Esters von der Formel $C_{10}H_{17}O(CH_3CO)$ würde 73,5 % C und 10,2 % H verlangen, kann aber allein den Kohlenstoffgehalt nicht so stark herabdrücken, da die Menge des im Rohöle enthaltenen Esters nur 3,2 % beträgt und durch die Befreiung des Rohöles von den Terpenen nicht so stark erhöht werden könnte, daß eine derartige Depression im C-Gehalte eintreten kann. Verunreinigungen aber von Terpenen sind so gut wie ausgeschlossen in dem dicklichen Oele, da solche ja den C-Gehalt erhöhen müßten. Wir haben schließlich, um über den Alkoholgehalt des dicklichen Oeles Aufschluß zu erhalten, das dickliche Oel mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem essigsaurem Natrium acetyliert und haben hierbei als Verdünnungsmittel Essigsäureanhydrid in großem Ueberschuß verwendet. Das neutral gemachte acetylierte dickliche Oel ergab bei der weiteren Verseifung einen Estergehalt von ca. 29 %.

Weiter oben hatten wir schon erwähnt, daß wir das Rohöl mit konzentrierter Lösung von salicylsaurem Natrium ausgeschüttelt hatten, um eventuell sauerstoffhaltige Bestandteile von den in salicylsaurem Natrium so gut wie unlöslichen Terpenen zu trennen. Zu diesem Zwecke wurde das Rohöl mit einer Lösung des genannten Salzes (1:1) längere Zeit im Schüttelapparate geschüttelt und nach dem Absitzenlassen der öligen Schicht auf mechanischem Wege die

Terpenschicht von der Salzlösung getrennt. Verdünnt man hierauf die letztere stark mit Wasser, so erfolgt Oelabscheidung. Das Oel wurde mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung wiederholt andauernd mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und schließlich vom Aether befreit. Es resultierte hierbei ein dickes, zähes, gelbes Oel.

Die Analyse eines solchen Oeles ergab folgende Werte:

I. 0,2180 g Substanz gaben 0,6040 g CO_2 = **75,55** % C u. 0,1810 g H_2O = **9,22** % H.
II. 0,0735 „ „ „ 0,2035 „ „ = **75,51** „ „ „ 0,0610 „ „ = **9,21** „ „

Berechnet auf die Formel $C_{10}H_{18}O$:		Gefunden:	
		I.	II.
C =	77,9	75,55	75,51 %
H =	10,6	9,22	9,21 „.

Die Analysen zeigten, wie ja auch wohl von vornherein zu erwarten war, daß es auf diese Weise nicht gelingt zu dem reinen Alkohol zu kommen. Diese Methode hat bei dem untersuchten Oele auch noch den Nachteil, daß die Menge des vom salicylsauren Natrium entzogenen Oelanteiles nur relativ gering ist, und daß es außerordentlich schwierig ist, dem Oele die letzten Reste von salicylsaurem Salz durch Schütteln mit Wasser bezw. alkalisch gemachtem Wasser vollständig zu entziehen. Da der auf diese Weise isolierte ölige Anteil mit Wasserdampf sehr schwer flüchtig ist, so war auch durch Destillation mit Wasserdampf ein weiteres Reinigungsverfahren ausgeschlossen.

Da wir bei der Destillation des Rohöles häufig Trübungen des Destillates beobachteten, so lag der Gedanke nahe, daß man durch Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln den scheinbar leicht zersetzlichen freien Alkohol in ein Terpen verwandeln könne. Man hätte dann vielleicht von einem solchen Terpen einen Rückschluß auf den Alkohol ziehen können. Dieser Weg erwies sich jedoch, obgleich wir ihn an einem anderen Oele als praktisch erkannt hatten, in diesem speziellen Falle als unbrauchbar, da sowohl P_2O_5 als auch $ZnCl_2$ zu energisch auf das Oel reagierten. Wir haben schließlich noch versucht, den Alkohol dadurch zu isolieren, daß wir denselben in ein Alkoholat verwandelten und dieses von dem Terpen trennten. Zu diesem Zwecke wurde zunächst das Rohöl mit alkoholischem Kali behandelt, um den darin enthaltenen Ester zu verseifen. Das mit Wasser verdünnte Verseifungsprodukt wurde mit Aether ausgeschüttelt und durch längeres Stehenlassen eine Trennung der ätherischen Schicht von der wässerigen erzielt. In der wässerigen Schicht konnte der Nachweis der Essigsäure mittelst der Kakodylreaktion geführt werden. Die ätherische Schicht wurde mit Na_2SO_4 getrocknet, der Aether verdunstet und der ölige Rückstand mit metallischem Natrium im Vakuum behandelt. Die Einwirkung mit Natrium im Vakuum bezweckte, den

entwickelten Wasserstoff zu beseitigen, damit er keine reduzierenden Eigenschaften ausübe. Auf diese Weise wurde das Terpen vom Alkoholat getrennt, das als braune schmierige Masse im Fraktionierkolben neben unverändertem Natrium zurückblieb. Wir lösten dann den Rückstand durch Ausspülen mit Aether aus dem Gefäße los, entfernten mechanisch das Natrium und unterwarfen den vom Aether befreiten Rückstand der Wasserdampfdestillation. Die Menge des hierbei mit den Wasserdämpfen übergegangenen Oeles war nur eine sehr geringe. Leider ist uns auch diese geringe Menge verunglückt, sodaß wir von einer Analyse absehen mußten. Das so gewonnene Oel war dunkelgelb gefärbt und ziemlich dickflüssig. Sollte hier wirklich der reine Alkohol vorgelegen haben, so hat dieses Verfahren doch zum mindesten den großen Nachteil, daß die Ausbeute an eventuellem freiem Alkohol eine sehr geringe ist.

Der größte Teil des mit Wasserdampf behandelten Rückstandes war mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, er bildete eine braune, glasartige, dem Schellack ähnliche Harzmasse. 0,35 g dieser Substanz mit alkoholischem Kali in der Kälte behandelt, verbrauchten 0,9 ccm $^1/_2$ Norm.-KOH, dies entspricht einer Säurezahl von **71,9**. Als 0,35 g Substanz mit alkoholischer Kalilauge behufs Bestimmung der Verseifungszahl 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurden, waren 1,1 ccm $^1/_2$ Norm.-KOH zur Verseifung verbraucht. Dieses entspricht einer Verseifungszahl **87,9**.

Versuche, die wir mit dem vermeintlichen freien Alkohol, wie solcher durch Ausschütteln mit salicylsaurem Natrium hätte erhalten werden können, mit Phenylkarbanil ausführten, führten nur zu Diphenylkarbanilid, ein Urethan entstand hierbei nicht. Auch dieser Versuch scheint für die Abwesenheit von Borneol zu sprechen.

Weymouthkieferöl. (Oleum Pini Strobi)

(aus jungen Frühjahrstrieben bereitet).

Das Rohöl ist nahezu farblos, hat bei 15° das spez. Gew. 0,9012, sein Brechungsindex ist bei 20° und Natriumlicht 1,48274. Das Oel ist linksdrehend und zeigt im 200 mm-Rohr den Drehungswinkel — 39,70°. Da beim deutschen Kiefernnadelöl die fraktionierte Destillation bei gewöhnlichem Drucke so ungünstig verlaufen war, so haben wir das Rohöl direkt im Vakuum destilliert, d. h. wir sammelten bei 24 mm Druck den bis 70° übergehenden Anteil, der die Terpene enthalten mußte, während das hellgelbe, dickliche, im Fraktionierkolben zurückbleibende Oel vorwiegend aus den sauerstoffhaltigen Bestandteilen des Rohöles bestehen mußte. Von 30 g des in dieser Weise destillierten

Rohöles gingen bei 24 mm bis 70° ca. 19 g Terpene über. Als diese 19 g Destillat bei gewöhnlichem Drucke destilliert wurden, ging das Oel glatt zwischen 154—170° über. Das spezifische Gewicht dieser Fraktion betrug bei 15° 0,8645, der Brechungsindex 1,4715; im 200 mm-Rohr ergab sich der Drehungswinkel −65,1°. Es schien also in dieser Fraktion Links-Pinen vorzuliegen. Um nun die Frage zu entscheiden, ob in dieser Fraktion eventuell noch Silvestren neben Pinen enthalten ist, haben wir drei verschiedene Mengen dieser Fraktion in das zugehörige Nitrosochlorid des Terpens verwandelt, indem wir das Oel mit Amylnitrit in Eisessiglösung und rauchender Salzsäure bezw. trockenem HCl, und schließlich auch bei einem dritten Versuche mit $CH_3CO\,Cl$ an Stelle von $H\,Cl$ behandelten. In allen drei Fällen war nur Pinennitrosochlorid (Schmp. 103°, 102,5° und 103°) entstanden. Das aus diesen drei Nitrosylchloridprodukten durch Umsetzung mit Benzylamin bereitete Nitrolamin erwies sich schließlich als Pinennitrolamin vom Schmp. 122°. Hierdurch war aber die Abwesenheit des Silvestrens erkannt, und bestand somit der bei 24 mm bis 70° übergehende Anteil des Rohöles nur aus Links-Pinen. Als der bei 70° bei 24 mm nicht übergehende Anteil des Rohöles analog mit $NO\,Cl$ behandelt wurde, konnte festes Nitrosylchlorid nicht isoliert werden, ein Beweis dafür, daß wesentliche Mengen von solchen Terpenen in dem Rückstand nicht mehr enthalten sein konnten, die mit $NO\,Cl$ feste Nitrosochloride bilden.

Wir haben nun in der üblichen Weise durch Verseifen mit alkoholischem Kali im Rohöl und in dem dicklichen bei 70° (24 mm) nicht übergehenden Oelanteile den Estergehalt bestimmt. Wir erhielten bei zwei Versuchen im Rohöl einen Estergehalt von 8,4 bezw. 8,9% (berechnet auf die Formel $C_{10}H_{17}O\,CH_3CO$). Der Estergehalt, unter denselben Bedingungen berechnet, betrug für den bei 70° (24 mm) nicht übergehenden Anteil des Rohöles **23,5%**. Wir haben hierauf das Rohöl und das Oel, welches bei 24 mm und 70° nicht übergegangen war, mit Essigsäureanhydrid esterifiziert und dann in den beiden gereinigten esterifizierten Oelen den Estergehalt bestimmt. Das esterifizierte Rohöl besaß einen Estergehalt von 15,25%, die esterifizierte Oelfraktion, Sdp. > 70 bei 24 mm, gab einen Estergehalt von 57,6%. Mithin ist im Rohöl der Gehalt an freiem Alkohol $\frac{154}{196}(15{,}25 - 8{,}6) = \mathbf{5{,}2\%}\ C_{10}H_{18}O$. Der Oelanteil, welcher bei 70° bei 24 mm nicht überging, besitzt demnach einen Gehalt an freiem Alkohol, $\frac{154}{196}(57{,}6 - 23{,}5) = \mathbf{26{,}8\%}\ C_{10}H_{18}O$. Versuche den sauerstoffhaltigen Anteil des Oeles (Sdp. > 70 bei 24 mm) durch

wasserentziehende Mittel (P_2O_5 bezw. $ZnCl_2$) in ein Terpen bezw. Terpengemisch zu verwandeln, führten, obgleich wir an einem anderen ätherischen Oele hiermit gute Resultate erzielt hatten, nicht zum Ziele, da sehr starke Zersetzung eintrat und die Menge des im Vakuum bei der Behandlung mit P_2O_5 überdestillierenden Oelanteiles nur gering war. Es war nun von Interesse, ob vielleicht der bei 24 mm bei 70° nicht übergegangene Oelanteil hinsichtlich seiner Analyse irgend welchen Aufschluß geben würde. Wir haben daher von diesem dicklichen Oelanteile eine Elementaranalyse ausgeführt und sind hierbei zu ähnlichen Zahlenwerten wie bei dem entsprechenden Oelanteile des Kiefernnadelöles gelangt.

Analysen.

I. 0,1964 g Substanz gaben 0,5249 g CO_2 = **72,8** % C u. 0,1699 g H_2O = **9,6** % H.
II. 0,2184 „ „ „ 0,5778 „ „ = **72,2** „ „ „ 0,1915 „ „ = **9,7** „ „

Analysenbefund des Oelrückstandes bei Ol. Pini silvestris:		Gefunden bei Oelrückstand von Ol. Pini Strobi:	
C = 72,2	71,8	72,8	72,2 %
H = 9,3	9,5	9,6	9,7 „.

Die Analysen zeigen also eine ziemlich gute Uebereinstimmung. Es liegen scheinbar neben freiem Alkohol (26,8 %) und Ester (23,5 %) noch andere sauerstoffhaltige Bestandteile in dem dicklichen, bei 70° (24 mm) nicht übergegangenen Oelanteile vor. Die Methode des Ausschüttelns mit konzentrierter wässeriger Natriumsalicylatlösung haben wir beim Weymouthkiefernöl garnicht versucht, nachdem wir beim deutschen Kiefernnadelöle dieselbe nicht als sehr zweckmäßig erkannt hatten. Wir haben schließlich eine größere Menge Oel esterifiziert und versuchten, vielleicht den Ester des Alkohols in reinem Zustande isolieren zu können, doch kamen wir bei solchen Destillationsversuchen unter vermindertem Drucke nie zu reinem Ester, wie Verseifungsversuche lehrten, wohl aber zu esterfreien Terpenen, die wir zur Prüfung auf Silvestren benutzten. Da solche sauerstofffreie Terpene mit HBr und HCl nicht reagierten, so ist somit auch die Abwesenheit von Silvestren und allen solchen Terpenen erkannt, die mit Halogenwasserstoff feste Additionsprodukte zu bilden vermögen.

Nachdem wir so vergeblich uns bemüht hatten, zum reinen Alkohol zu gelangen, haben wir noch einen letzten Versuch gemacht mit metallischem Natrium ein Alkoholat zu bilden, dieses von den Terpenen durch Destillation zu trennen um dann das Alkoholat mit Wasser oder verdünnter Säure zu zersetzen und so zum freien Alkohol zu gelangen. Wir verseiften zu diesem Zweck zunächst eine größere Menge des Rohöles, um den in diesem enthaltenen Ester (8,6 % im Durchschnitt)

zu spalten, wuschen das verseifte Oel gut aus, trockneten es sorgfältigst und behandelten es in gelinder Wärme mit metallischem Natrium im Vakuum, um den bei der Einwirkung von Natrium entstehenden Wasserstoff zu entfernen, damit dieser nicht weiter reduzierend wirken könne. Während des gelinden Erhitzens ging hierbei ein farbloses Destillat über, das bei gewöhnlichem Drucke destilliert sich als Pinen erwies. Der Destillationsrückstand wurde schließlich mit Aether aus dem Fraktionskolben ausgespült, von nicht angegriffenem metallischen Natrium befreit und nach dem Abdunsten des Aethers mit Wasserdampf destilliert. Hierbei ging nur eine sehr geringe Menge Oel über, desgleichen war auch die Menge des übergehenden Oeles gering, als das Alkoholat mit H_2SO_4 zersetzt und dann mit Wasserdampf destilliert wurde. Der größte Teil des öligen Anteiles blieb im geschmolzenen Zustande im Destillationsgefäße zurück und erstarrte beim Erkalten zu einer glasigen braunen Harzmasse, die dem Schellack sehr ähnlich aussah.

Das Oel, welches nach dem Zersetzen des Alkoholates mit Wasserdampf übergetrieben war, wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung dann gut getrocknet und durch Abdunsten vom Aether befreit. Hierbei resultierte ein dickes bräunlich gelbes Oel.

Die Analyse dieses Oeles mußte nun Aufschluß geben, ob wir hier einen Alkohol erhalten hatten oder nicht.

Analyse.

0,2366 g Substanz gaben 0,7026 g CO_2 = **80,94** % C u. 0,2197 g H_2O = **10,31** % H.

	Berechnet auf die Formeln		Gefunden:
	$C_{10}H_{18}O$:	$C_{10}H_{16}$:	
C	= 77,9	88,2	80,94 %
H	= 10,6	11,8	10,31 „.

Diese Analysenzahlen zeigen, daß in dem dicklichen Oele in der Hauptsache ein Alkohol vorliegt, der scheinbar von etwas Terpen verunreinigt ist. Bei der Einwirkung von Natrium auf das von Ester befreite, alkoholhaltige Oel destillierte ja allerdings im Vakuum das Terpen (Pinen) ab, jedoch ist es selbstredend nicht ausgeschlossen, daß die zähe, das Alkoholat enthaltende Masse noch mechanisch etwas Terpen zurückhält, das dann bei der Wasserdampfdestillation dem Alkohol sich beimischt. Eine Reinigung dieses Oeles war aber ausgeschlossen, da dessen Menge hierzu zu gering war. Auf jeden Fall zeigt auch dieser Versuch, daß Borneol in dem Oleum Pini Strobi weder in freier noch gebundener Form vorzuliegen scheint, da man sonst doch bei einem derartigen Versuche das Borneol hätte erhalten müssen.

Wir haben schließlich die oben genannte braune Harzmasse noch auf ihren Säure- und Estergehalt geprüft. Behandelt man diese Harzmasse in der Kälte mit alkoholischem Kali und titriert dann mit Säure das nicht gebundene Kali zurück, so verbraucht man auf 1 g Harz 3,2 ccm $^1/_2$ N.-KOH, was einer Säurezahl **89,6** entspricht. Erhitzt man das Harz 2 Stunden mit alkoholischer KOH auf dem Wasserbade, so werden für 1 g Harz 4,8 ccm $^1/_2$ N-KOH verbraucht. Dies entspricht einer Verseifungszahl **134,4**. Weitere Prüfungen konnten wir mit diesem Harze wegen ungenügendem Material nicht ausführen, doch scheint Kolophonium in diesem Harze nicht oder zum mindesten nicht in reinem Zustande vorzuliegen.

Diese Untersuchung hat also gezeigt, daß ein wesentlicher Unterschied in der Zusammensetzung der genannten Oele zu bestehen scheint, je nach der Jahreszeit, in der die Nadeln zur Bereitung des Oeles gepflückt sind. Zwar ist Pinen in beiden Oelen reichlich vorhanden, im Ol. Pini silvestris die rechtsdrehende, im Ol. Pini Strobi die linksdrehende Modifikation. Silvestren und Kadinen, die als Bestandteile in dem in später Jahreszeit bereiteten Ol. Pini silvestris vorkommen, ließen sich bei unseren Oelen nicht nachweisen, desgleichen nicht das Borneol, so daß man zu der Annahme gedrängt wird, daß die beiden genannten Terpene, sowie das Borneol erst in den aus älteren Nadeln stammenden Oelen anzutreffen sind und sich vermutlich aus dem freien Alkohol bilden, der in beiden Oelen neben Ester vorhanden und sich durch die bisher von uns angewandten Methoden nicht in analysenreinem Zustand gewinnen ließ.

Eine gleiche Ansicht, wie wir oben entwickelt haben, hat auch E. Charabot, der in einer Arbeit über die verschiedenartige Zusammensetzung ätherischer Oele (bedingt durch das fortschreitende Wachstum der Pflanze) zuerst die Bildung von Terpenalkoholen annimmt, aus denen sich unter Wasserabspaltung teils Terpene, teils Ester bilden. Das reichliche Auftreten von freiem, leicht zur Wasserabspaltung geneigtem Alkohol in den von uns untersuchten Oelen steht mit obiger Vermutung des genannten Forschers wohl im Einklang.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

Von A. Tschirch.

65. Ueber die Galbanumsäure.

Von K. G. v. Küylenstjerna.

(Eingegangen den 24. VIII. 1904.)

Vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit der von Hirschsohn[1]) erwähnten Galbanumsäure. Die Anwesenheit einer derartigen Säure in normalem Galbanum ist von Tschirch und Conrady[2]) und später von Tschirch und Knitl[3]) bestritten worden. Nach den Angaben von Hirschsohn unterliegt es aber keinem Zweifel, daß es auch Galbanumsorten gibt, aus denen sich diese Säure gewinnen läßt. Dieselben sind aber jedenfalls selten. Als Material lag eine Probe der krystallinischen Hirschsohn'schen Galbanumsäure vor, die wir Herrn Dr. Hirschsohn selbst verdanken. Leider war die Quantität nicht ausreichend um die Untersuchung allseitig durchzuführen.

Die Substanz stellte gelbweiße, geschmack- und geruchlose, sublimierbare Nädelchen dar. Zur Darstellung eines vollkommen analysenreinen Körpers erwies sich das vielmalige Umkrystallisieren aus etwas verdünntem Alkohol oder Eisessig als am brauchbarsten. Sie krystallisiert aus verdünntem Alkohol in prachtvollen 1—2 cm langen, farblosen Nadeln; aus Eisessig in schönen Krystallaggregaten von Prismen. Läßt man einen Tropfen der essigsauren Lösung auf dem Objektglas verdampfen, so beobachtet man unter dem Mikroskop zweierlei Krystalle, und zwar an dem Rande nadelförmige Krystalle von schiefer Auslöschung und in der Mitte mehr tafelförmige Krystalle von paralleler und senkrechter Auslöschung. Der Körper scheint also dimorph zu sein, wenn nicht die verschiedene Krystallausbildung ihre Erklärung darin findet, daß der Körper nicht ganz einheitlich ist.

Bei der Reindarstellung durch Sublimation, wobei man auch einen vollkommen analysenreinen Körper erhält, bleibt ein großer Teil verkohlt zurück, so daß die Ausbeute eine sehr geringe ist. Der

[1]) Chem.-Ztg. 1893, No. 17, 195.
[2]) Archiv d. Pharmazie 1894, Bd. 232, Heft 2.
[3]) Archiv d. Pharmazie 1899, Bd. 237, Heft 4.

Schmelzpunkt der Krystalle liegt scharf bei 155—156° C. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform und Eisessig, schwer in kochendem Wasser und unlöslich in kaltem Wasser. Die alkoholische und wässerige Lösung rötete blaues Lackmuspapier nur schwach. Eine Lösung des Natriumsalzes der Säure wird von CO_2 gefällt. Gegen Eisenchlorid, Bleiacetat, Kaliumpermanganat, Liebermann'sches Phenolreagens verhielt sich der Körper vollkommen indifferent. Er gibt auch nicht Liebermann's Cholestolreaktion. Bei der Salkowski-Hesse'schen Reaktion war die Tropfenfärbung rotviolett, schnell verschwindend, die Schwefelsäure hellgelb und das Chloroform farblos. Mit konzentrierter und rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur farblos; beim Erwärmen entstand eine gelbe, harzige Schmiere. Mit konzentrierter Schwefelsäure entstand eine gelbe Flüssigkeit, die sofort farblos wurde. Konzentrierte Salzsäure färbte nicht, ebensowenig frisch bereitetes Caro'sches Reagens.

Der Körper enthält kein Krystallwasser und ergab nach dem Trocknen bei 60° C. und nachher im Schwefelsäureexsiccator bei der Verbrennung folgende Zahlen:

I. 0,2082 g Substanz gaben 0,5764 g CO_2 und 0,1725 g H_2O.
II. 0,1961 „ „ „ 0,5446 „ „ „ 0,1643 „ „
III. 0,1970 „ „ „ 0,5447 „ „ „ 0,1648 „ „

	Gefunden:				Berechnet für	
	I.	II.	III.	Im Mittel:	$C_{13}H_{20}O_2$:	$C_{20}H_{30}O_3$:
C =	75,50%	75,73%	75,40%	75,54%	75,0%	75,47%
H =	9,20 „	9,30 „	9,29 „	9,28 „	9,6 „	9,43 „.

Nach dem Molekularquotienten wäre die Formel C_6H_9O oder $C_{13}H_{20}O_2$ oder $C_{20}H_{30}O_3$ aus obigen gut übereinstimmenden Verbrennungen zu berechnen.

Um das wahre Molekulargewicht zu ermitteln wurde teils die chemische, teils die physikalische Methode verwendet. Da sich aber aus diesen Versuchen kein sicherer Schluß bezüglich der Molekulargröße ziehen ließ; lasse ich hier nur einen Auszug aus einer sehr großen Zahl von Versuchen folgen.

Chemische Methoden.

In erster Linie kommt da in Betracht das Silbersalz, welches in folgender Weise dargestellt wurde. Eine alkoholische Lösung der Säure wurde mit einer solchen von Silbernitrat versetzt und danach vorsichtig verdünntes Ammoniak tropfenweise hinzugefügt, solange noch ein Niederschlag entsteht. Das Silbersalz ist ein weißer, amorpher,

flockiger Körper, der sich sehr leicht in Ammoniak löst, aber schwer in Alkohol.

0,1058 g bei 100° C. getrocknetes Salz ergab 0,0364 g Ag, d. h. in Prozenten = 34,40 Ag.

Die Formel $C_{18}H_{19}AgO_2$ verlangt 34,07% Ag. Hier wäre also ein normales Salz gebildet worden.

Baryumsalz. Eine ätherische Lösung der Säure wurde mit Barytwasser geschüttelt und nachher einige Stunden sich selbst überlassen, um möglicherweise ein krystallinisches Salz in der Aetherschicht zu erhalten. Es entstand aber kein derartiges Salz, weshalb die Aetherschicht abgetrennt und abgedunstet wurde. Der weiße, pulverförmige Rückstand war nicht krystallinisch zu erhalten.

0,2800 g des gut bei 100° C. getrockneten Salzes gaben nach Abrauchen mit konzentrierter H_2SO_4 0,1142 g $BaSO_4$ oder in Prozenten = 23,74 Ba. Berechnet für $(C_{18}H_{19}O_2)^2Ba$ = 24,72% Ba.

Weiter habe ich ein Bleisalz und Alkalisalze dargestellt, aber da dieselben nur weiche Massen bildeten und nicht in krystallinischer Form zu erhalten waren, habe ich auf die Analysen derselben verzichtet.

Wenn man die Bestimmung der Azidität der Säure durch Titration mit $^n/_2$ alkoholischer Kalilösung vornimmt, kann man ziemlich sicher sein, daß die Bildung von sauren Salzen ausgeschlossen ist, wenn als Indikator Phenolphthalein Verwendung findet und nicht Lackmus, weil bei dem letzteren der Farbenumschlag oft schon eintritt, wenn man eine zur Bildung eines sauren Salzes erforderliche Menge Kali hinzugefügt hat[1]).

Die Titration wurde also mit $^n/_2$ KOH-Lösung und Phenolphthalein als Indikator vorgenommen.

0,8399 g Säure neutralisierten bei der direkten Titration 7,25 ccm $^n/_2$ KOH-Lösung, d. h. 0,203 g KOH = 16,7% K.

Um zu sehen, ob die Säure beim Erhitzen mit einem Ueberschusse von Kali mehr davon zu binden vermag, wurde noch folgender Versuch gemacht.

1,0292 g Säure wurden mit 24,9 ccm $^n/_2$ KOH-Lösung versetzt und eine Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt. Bei der Rücktitration wurden 13,78 ccm $^n/_2$ HCl verbraucht, d. h. es waren zur Sättigung 9,12 ccm $^n/_2$ KOH-Lösung erforderlich = 0,2548 g KOH = 17,23% K.

Das Resultat war beinahe dasselbe wie im vorigen Falle, es hatte also keine Verseifung stattgefunden. In dem Molekül sind keine Ester- oder Anhydridgruppen vorhanden. Die Ergebnisse der Titrationen aber stimmen nicht sehr gut überein mit der Formel $C_{13}H_{20}O_2$, denn dieser Formel entspricht 18,75% K.

[1]) Archiv d. Pharmazie, Bd. 239, Heft 7, 8; Bd. 238, S. 404.

Physikalische Methoden.

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden sowohl nach der Gefrierpunktsmethode wie nach der Siedepunktsmethode in den Beckmann'schen Apparaten vorgenommen. Die Resultate sind folgende:

Gefriermethode.

Lösungsmittel: Phenol. Schmelzpunkt 39,6° C.
(Konstante Erniedrigung für 100 g Phenol = 70.)

Versuch No.	Lösungsmittel g	Substanz g	Beobachtete Erhöhung	Molekulargewicht
I	53,6	0,2387	0,320	92,0
II	53,6	0,4212	0,544	101,1
III	53,6	0,7848	0,855	119,8

Siedemethode.

Lösungsmittel: Aceton. Siedepunkt 56° C.
(Konstante Erhöhung für 100 g Aceton = 17,1.)

Versuch No.	Lösungsmittel g	Substanz g	Beobachtete Erhöhung	Molekulargewicht
I	19,178	0,17	0,130	115,5
II	19,178	0,3455	0,210	145,3
III	19,178	0,5012	0,327	135,3
IV	19,178	0,7379	0,417	156,3
V	19,178	0,9791	0,516	167,5
VI	19,178	0,5929	0,761	183,9

Lösungsmittel: Aethyläther. Siedepunkt 34,5° C.
(Konstante Erhöhung für 100 g Aether = 21,1.)

Versuch No.	Lösungsmittel g	Substanz g	Beobachtete Erhöhung	Molekulargewicht
I	15,08	0,3322	0,152	305,8
II	15,08	0,6234	0,295	295,7
III	15,08	0,8918	0,447	279,2

Die Ursache der Schwankungen in den Zahlen wäre vielleicht darin zu suchen, daß der Körper sich einerseits leicht polymerisiert und andererseits große Neigung mit Lösungsmitteln komplexe Molekular-Verbindungen zu geben, besitzt. In letzterem Falle würde man natürlich ein etwas zu niedriges Molekulargewicht finden. In anderer Weise kann ich dieses abnorme Verhalten nicht erklären. Da also die Resultate obiger Versuche keinen sicheren Anhaltspunkt zur Beurteilung der wahren Molekulargröße ergeben haben, wurde mit Hilfe der Jodzahl versucht, einen solchen zu finden.

Die Jodzahl wurde sowohl nach dem v. Hübl'schen, wie nach dem Wijs'schen Verfahren bestimmt:

1. 0,5 g Säure absorbierten 0,5608 g Jod = 112,5 %.
2. 0,5 „ „ „ 0,55564 „ „ = 111,1 „

Unter Annahme von nur einer Aethylenbindung, welche doch am wahrscheinlichsten ist, würde die Jodzahl einer Molekulargröße der Säure annähernd 191 statt 208 nach der Formel $C_{13}H_{20}O_2$ entsprechen.

Aus dem Jodadditionsprodukt (nach dem v. Hübl'schen Verfahren) wurde durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure ein Körper erhalten, der von der Galbanumsäure ganz verschieden war. Leider war aber die Substanzmenge nicht ausreichend um dieselbe zu reinigen und weiter zu untersuchen. Die Darstellung eines Acetylproduktes wurde durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid nach der Methode von Liebermann versucht, aber ohne Erfolg, denn die freie Säure wurde immer als Endprodukt wieder bekommen; die Säure enthielt also keine Phenolgruppe.

Mangel an Substanz hat mir auch nicht erlaubt einen Ester der Säure darzustellen, welcher sonst gewiß von Interesse gewesen wäre, da ein Ester wahrscheinlich für die Molekulargewichtsbestimmungen nach den physikalischen Methoden sich besser eignete.

Ueber den Nachweis von Hefeextrakt in Fleischextrakt.

Von M. Wintgen.

(Eingegangen den 15. VIII. 1904.)

Zur Unterscheidung von Fleisch- und Hefeextrakten, bezw. zum Nachweise letzterer in Fleischextrakten, hat A. Searl[1]) ein Verfahren angegeben. Es beruht auf der Färbung des Niederschlages, welcher beim 1—2 Minuten langen Kochen der Extraktlösungen mit einer alkalischen Kupfertartratlösung eintritt. Hefeextrakt soll im Gegensatz zu Fleischextrakt hierbei einen blauweißen Niederschlag ergeben.

Das Verfahren, welches nachträglich von dem nämlichen Autor verbessert wurde, ist von C. Arnold und C. Mentzel[2]) einer Nachprüfung unterzogen worden. Das Ergebnis geht dahin, daß zwar auch reine Fleischextrakte nach der verbesserten Methode geringe bläulich weiße Fällungen ergeben, daß sich aber bei einiger Uebung Verfälschungen des Fleischextraktes mit ca. 20 % Hefeextrakt und darüber durch Abschätzen erkennen lassen.

[1]) Pharm. Journ. 1903, 1737 und 42; 1904, 86.
[2]) Pharm. Ztg. 1904, S. 171.

Eingehende, zur Zeit noch nicht völlig abgeschlossene Untersuchungen über Fleisch- und Hefeextrakte liegen ferner von K. Micko[1]) vor, in denen unter anderem auf den Gehalt ersterer an Kreatin gegenüber seinen Surrogaten hingewiesen und die Bestimmung der verschiedenen Xanthinkörper in Hefeextrakten erörtert wird. Im Hinblick auf den großen Zeitaufwand, den diese Untersuchungen erfordern, sowie der Schwierigkeit, diese Körper quantitativ zu bestimmen, erscheint es jedoch fraglich, ob die Ergebnisse dieser Arbeiten zum sicheren Nachweis von Verfälschungen des Fleischextraktes mit Hefeextrakten in der Praxis werden dienen können.

Ich möchte daher auf eine qualitative Reaktion zum Nachweise von Hefeextrakten aufmerksam machen und zur Nachprüfung empfehlen, welche sich durch relative Einfachheit in der Ausführung auszeichnet und Zusätze von Hefeextrakt in Fleischextrakt innerhalb gewisser Grenzen erkennen läßt. Bei Bestimmung der Albumosen nach dem Verfahren von Bömer hatte sich ergeben, daß bei Fleischextrakt die Filtrate der mit Zinksulfat ausgesalzenen Eiweißstoffe stets völlig klar abliefen, dagegen die der Hefeextrakte — es wurden Ovos, Siris und Wuk untersucht — starke Trübung aufwiesen[2]).

Es wurden daraufhin Versuche angestellt, wie weit in Mischungen von Fleisch- und Hefeextrakten letztere noch hiernach erkennbar waren. Frisch bereitete 10%ige Lösungen der betr. Extrakte wurden in verschiedenen Verhältnissen mit einander gemischt. Je 20 ccm wurden mit 2 ccm Schwefelsäure (1 + 4) angesäuert und mit gepulvertem Zinksulfat ausgesalzen. Nach 1—2tägigem Stehen wurde abfiltriert, wobei nur die erst ablaufenden Kubikzentimeter des Filtrates auf das Filter zurückgegossen wurden. Bei langem Stehen tritt allmählich auch in den Filtraten eine Klärung ein; ihre Prüfung muß daher bald erfolgen. Hervorgehoben sei, daß ein Zusatz von Schwefelsäure notwendig ist, da anderenfalls die Trübungen bedeutend schwächer sind, bezw. ganz ausbleiben.

Auf diese Weise konnte noch in Extraktgemischen mit 20% Ovos oder mit 30% Siris bezw. Wuk dieser Zusatz durch eine deutliche Trübung der Filtrate nachgewiesen werden.

Bemerkenswert ist, daß Milchextrakte, die in der nämlichen Weise geprüft wurden, sich wie Fleischextrakt verhielten und blanke Filtrate lieferten.

---

[1]) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 193; 1903, 787; 1904, 7, 257 und 8, 225.

[2]) Verwendet wurde bestes Filtrierpapier bezw. quantitative Filter von Schleicher & Schüll.

Mitteilungen aus dem chem.-pharm. Laboratorium der Reichstierarzneischule in Utrecht.

Ueber den surinamensischen Copaivabalsam.

Von L. van Itallie und C. H. Nieuwland.

(Eingegangen den 5. IX. 1904.)

Vor einigen Jahren wurde von J. F. Pool[1]) berichtet über den in Surinam als *„hoepel-"* oder *„hoeperolie"* bekannten Balsam von *Copaifera guianensis*, den Copaivabalsam Surinams.

Pool erwähnt, daß der Balsam ausschließlich als Volksmittel Anwendung findet, und daß die dünnflüssige Konsistenz seiner Verwendung in den Apotheken entgegenstehe. Nach seiner Meinung seien aber alle Arten Copaivabalsam ursprünglich dünnflüssig, und wären die dickflüssigen Balsame nur durch Verharzung oder gar durch Verfälschung aus jenen hervorgegangen. Auf die Einzelheiten nach dem Original hinweisend, sei hier nur erwähnt, daß der frisch gesammelte Balsam nach Pool 78% ätherisches Oel enthielt; die Säurezahl betrug 34; zusammengesetzte Aether wurden nicht gefunden; die Jodzahl, bestimmt durch Zusammenbringen von Balsam und Jod in spirituöser Lösung, betrug 94. Bei der Destillation mit Wasser wurde ein wasserhelles, ätherisches Oel vom spez. Gew. 0,91 erhalten, welches zwischen 250 und 260° siedete. Der Harzkörper, welcher nach der Destillation zurückblieb, ergab nach Lösung in Alkohol eine sich krystallinisch ausscheidende Substanz, welche bei 130° schmolz und von Pool als Copaivasäure angedeutet wird.

Von Pool sind kleine Mengen des Balsams nach Holland gesandt, welche uns von Prof. Dr. Wefers Bettink (Utrecht) und die Firma Brocades & Stheeman (Meppel) in wohlwollender Weise zur Untersuchung überlassen wurden; von letztgenannter Firma erhielten wir später noch eine Flasche Balsam, aus Surinam erhalten, für dessen Echtheit sie alle Garantie leisten konnte. Es sei uns gestattet, den genannten Herren auch hier unseren herzlichen Dank auszusprechen.

Zweck der Untersuchung war ein Vergleich des Copaivabalsams aus Surinam mit den gewöhnlich benutzten Balsamarten.

Vorläufig berichten wir hier über die allgemeinen Eigenschaften des surinamischen Copaivabalsams und über die Zusammensetzung des ätherischen Oeles. Dem Harzkörper möge eine spätere Mitteilung vorbehalten sein.

[1]) Nederl. Tijdschr. v. Pharm. Chem. en Toxicologie 1897, S. 321. Jahresb. d. Pharmazie 1897, S. 74—75.

Die verschiedenen Portionen Copaivabalsam, welche uns zur Verfügung standen, besaßen folgende Eigenschaften:

	Klarheit	Farbe	Fluorescenz	Konsistenz	Spez. Gew.	Säurezahl	Verseifungszahl	Gehalt an ätherischem Oel %
A.	vollkommen.	sehr schwach gelb	abwesend	dünnflüssig	0,9066	15,7	26,1	69,1
B.		gelbbraun	schwach	dickflüssig	0,9599	59,19	77,4	42,3
C.		schwach gelb	„	dünnflüssig	0,9096	14,65	25,2	71,6
D.		gelbbraun	„	dickflüssig	—	—	—	—
E.		„	„	„	0,9611	59,0	75,8	41,0
F.		gelbbraun mit Stich ins Grüne	„	„	0,9600	33,8	45,4	52,3
G.		schwach gelb	abwesend	dünnflüssig	0,9535	53,5	63,2	61,7

Der Gehalt an ätherischem Oel wurde bestimmt, indem einige Gramme Balsam soweit wie möglich im Wasserbade eingedampft und alsdann solange im Trockenschrank bei 110° erhitzt wurden, bis nach dem Erkalten ein sprödes Harz hinterblieb.

Die verschiedenen, von uns untersuchten Balsame gehören offenbar zu zwei Typen. A, C und G sind dünnflüssig, wobei aber bemerkt werden muß, daß das spezifische Gewicht von G sich dem der anderen Balsame nähert, mit welchen G auch in anderer Hinsicht in gewissem Maße übereinstimmt.

Geruch und Geschmack des surinamischen Balsams ähneln ziemlich sowohl denen des Maracaibo-, als auch des Parabalsams.

Die Löslichkeitsverhältnisse waren folgende: Zum Vergleich sind die übereinstimmenden Daten für Maracaibo- und Parabalsam, nach Dieterich[1]), mit aufgenommen.

Lösungsmittel	Surinambalsam	Maracaibobalsam	Parabalsam
Absol. Alkohol .	nicht im 5fachen Volum	—	—
Spiritus 90% . .	nicht im gleichen Volum, weder im 20fachen Volum	fast völlig löslich	fast völlig löslich
Chloroform . . .	vollständig löslich	vollständig löslich	vollständig löslich
Petroläther . . .	in allen Verhältnissen löslich	„ „	fast völlig löslich
Aether	in allen Verhältnissen löslich	„ „	vollständig löslich
Schwefelkohlenstoff	schwach trübe Lösung	„ „	fast völlig löslich

[1]) Dieterich, Analyse der Harze, S. 62 u. 69.

Mit $^1/_3$ Volum Ammoniakflüssigkeit (10%) bildet der surinamische Balsam eine Emulsion, aus welcher sich bei ruhigem Stehen nach einiger Zeit Oeltröpfchen abscheiden; gegenüber Chlorhydratlösung (80%) verhält sich der Balsam in gleicher Weise als von Mauch[1]) für gewöhnlichen Copaivabalsam angegeben wurde. Beim Schütteln mit der Chloralhydratlösung scheidet sich ätherisches Oel an der Oberfläche ab, ohne daß die Harzchlorallösung gefärbt wird.

Eine sehr charakteristische Reaktion für den surinamischen Balsam ist folgende. Wird zu der Mischung eines Tropfens Balsam und 1 ccm Essigsäureanhydrid ein kleiner Tropfen Schwefelsäure gebracht, so wird die Lösung des Anhydrids schön blau gefärbt. Die verschiedenen von uns untersuchten surinamischen Balsame gaben alle diese Reaktion, welche aber mit Maracaibobalsam nicht erhalten wurde.

Untersuchung des ätherischen Oeles.

Die Trennung des Oeles von den Harzkörpern geschah einerseits in der von Tschirch und Keto[2]) für Copaivabalsam angegebenen Weise. Der Balsam wurde gelöst im doppelten Volum Aether und die Lösung zuerst mit einer 5%igen Ammoniumkarbonatlösung, dann, nachdem wir uns überzeugt hatten, daß beim Eingießen der Ausschüttelung in überschüssige verdünnte Salzsäure nur eine geringe Opalescenz eintrat, mit einer 5%igen Natriumkarbonatlösung ausgeschüttelt.

Durch verdünnte Säure wurde aus der Natriumkarbonatlösung die Harzsäure mit weißer Farbe abgeschieden.

Bei einer jetzt noch folgenden Ausschüttelung mit einer 3%igen Natronlauge wurde von dieser nichts aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde schließlich durch Schütteln mit Wasser vom Alkali befreit, der Aether durch Destillation entfernt und das ätherische Oel aus dem zurückbleibenden Gemisch durch Destillation mit Wasserdampf vom Resen geschieden. Das so erhaltene Oel wurde mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und diente zur nachstehenden Untersuchung.

Andererseits benutzten wir ein ätherisches Oel, welches unmittelbar aus dem Balsam durch Destillation mit Wasserdampf bereitet wurde. Am Ende der Destillation (nach 63 Stunden) erschienen in dem Kühlrohre farblose Krystalle, die zunächst durch Pressen zwischen Filtrierpapier von dem anhängenden Oel befreit, dann mit Petroläther gewaschen und schließlich durch Krystallisation aus einer Mischung von Aether und Alkohol gereinigt wurden.

[1]) Dieses Archiv 1902, Bd. 240, S. 126.
[2]) Dieses Archiv 1901, Bd. 239, S. 548.

Sesquiterpenalkohol.

Die Krystalle sind farb- und geruchlos; sie schmelzen bei 113° bis 115° und verbrennen auf dem Platinblech ohne Rückstand. Auf 80° erwärmt fangen sie an zu sublimieren und sich gelb zu färben. Zur Elementaranalyse wurden die Krystalle deswegen im Vakuumexsiccator getrocknet.

Bei dieser Analyse lieferten 325,5 mg der Substanz 968,5 mg CO_2 und 340,5 mg H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{26}O$:	Gefunden:
C = 81,08%	81,13%
H = 11,71 „	11,62 „.

Das Molekulargewicht wurde nach der Beckmann'schen Methode bestimmt mit Benzol als Lösungsmittel.

Bei Anwendung von 301 mg Substanz und respekt. 8 ccm, 9,5 ccm und 13,32 ccm des Lösungsmittels betrug die Siedepunktserhöhung 0,574°, 0,447° und 0,309°, aus welchen berechnet werden die Molekulargewichte 220, 234 und 234; im Mittel 229.

Die Formel $C_{15}H_{26}O$ verlangt 222, sodaß die gefundene Zahl nur wenig von der berechneten entfernt ist.

Sehr wahrscheinlich haben wir es also mit einem Sesquiterpenalkohol zu tun, sodaß die Formel dann $C_{15}H_{26} \cdot OH$ sein würde.

Die Lösung des Körpers in Benzol (6:100) war optisch inaktiv. Der Körper löst sich ganz leicht in Aether, Alkohol, Essigäther, Chloroform, Benzol und Pyridin, jedoch nicht in Wasser. Aus der Lösung wird die Substanz wieder leicht in Krystalle erhalten. Bei langsamer Krystallisation entstehen schöne monokline Krystalle, an welchen besonders die Prismaflächen gut ausgebildet sind und Kombinationen wie beim Gips vielfach angetroffen werden. Prisma und Hemipyramiden sind auch hier nicht selten.

Reaktionen der Verbindung. Die Verbindung gibt die für cholestolartige Substanzen charakteristischen Reaktionen: 1. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform farblos; Schwefelsäure gelb; Fluorescenz nicht wahrnehmbar. 2. Liebermann'sche Reaktion: Die Lösung einiger Milligramme der Substanz in 1 ccm Essigsäureanhydrid wird durch eine Spur Schwefelsäure hintereinander rot, grün und gelb; die Lösung fluoresciert grün. 3. Schulze-Mach'sche Reaktion: Werden einige Milligramme der Substanz mit einigen Tropfen einer Mischung von Ferrichlorid und Salzsäure erhitzt, dann werden die nicht gelösten Partikelchen violettrot—blau—mißfarbe; der so erhaltene Rückstand wird von Chloroform mit stahlblauer Farbe gelöst.

Von Mach[1]) ist eine Metacopaivasäure beschrieben worden, welche er für einen Sesquiterpenalkohol hält und wegen der Cholestolreaktionen mit dem Namen Metacholestol bezeichnet hat; dieser Körper würde das erste Glied der Cholestolreihe sein. Keto[2]) hat eine Copaivasäure des Handels untersucht, welche bei 132° schmilzt und deren Formel er als $C_{15}H_{26}O$ bestimmte. Er vermutet, daß diese Substanz mit dem Metacholestol Mach's identisch ist. Tschirch und Weil[3]) beschrieben ein Gurjuresinol von derselben Formel (Schmp. 131—132°), welches in Krystallen des rhombischen Systems krystallisiert. Es unterliegt keinem Zweifel, daß die von den genannten Forschern und die von uns abgeschiedenen Substanzen nahe verwandt sind und, wie aus den eigenartigen Reaktionen hervorgeht, der Cholestolreihe angehören.

Leider gestattete die kleine Quantität des Alkohols, welche uns zur Verfügung stand, nicht durch wasserabspaltende Mittel das hierzu gehörige Sesquiterpen zu bereiten. Wir mußten uns daher auf einige wenige Versuche beschränken.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid. Bei einem Versuch zur Herstellung einer Acetylverbindung nach der Methode von Verley und Bölsing[4]) wurden 20 ccm der Mischung von Essigsäureanhydrid und Pyridin zu einer Auflösung von 1,006 g Sesquiterpenalkohol in 15 ccm Pyridin hinzugegeben. Es trat weder Temperaturerhöhung noch Färbung ein. Die Lösung wurde eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und titriert. Zur Neutralisation waren erforderlich 91,4 ccm $^n/_2$ KOH.

Bei einem zweiten Versuch, wobei 1,052 g Sesquiterpenalkohol angewandt und eine Stunde erwärmt wurde, waren zur Neutralisation 91,5 ccm $^n/_2$ KOH erforderlich.

Da 20 ccm der Essigsäureanhydrid-Pyridin-Mischung nach Verdünnung mit Wasser 92,2 ccm $^n/_2$ KOH entsprachen, stimmen die gefundenen Zahlen mit einer Acetylierung von resp. 8,8 und 7,2% des Alkohols überein.

Aehnliche Ergebnisse erhielten auch Verley und Bölsing mit Terpineol, von welchem 3,07% acetyliert wurden, und Gadamer und Amenomiya[5]) mit Atractylol, welcher Alkohol nur zu 4% in die Acetylverbindung umgesetzt wurde.

Wir möchten die Bildung eines Acetylderivates bezweifeln. Es liegt doch kein Grund vor zu der Annahme, daß die Reaktion auf die

[1]) Monatshefte für Chemie 1894, Bd. 15, S. 643.
[2]) Dieses Archiv 1901, Bd. 239, S. 578.
[3]) Dieses Archiv 1903, Bd. 241, S. 388.
[4]) Berl. Ber. 34, 3354 (1901).
[5]) Dieses Archiv 1903, Bd. 241, S. 31.

wenigen Prozente, welche gefunden wurden, beschränkt bleiben würde. Bei unseren Versuchen ist durchaus von keiner Acetylierung die Rede. Dieses geht daraus hervor, daß aus der neutralisierten Pyridinlösung bei Verdünnung mit Wasser der Sesquiterpenalkohol wieder abgeschieden wurde. Gewaschen und getrocknet lag der Schmelzpunkt des Alkohols bei 115°.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf den Sesquiterpenalkohol. 2 g der Krystalle wurden in Aether gelöst und die Lösung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Die Lösung nahm erst eine gelbe, dann eine rote und rotbraune Farbe an. Nach 24 Stunden trat Scheidung in zwei Schichten ein, welche nach der Verdampfung sirupartige Massen zurückließen, aus welchen weder mit Chloroform, noch mit Essigäther krystallinische Produkte erhalten werden konnten.

Der Verdampfungsrückstand der obersten Flüssigkeitsschicht lieferte nach Lösung in absolutem Alkohol und Verdampfung des Lösungsmittels rosettenartig gruppierte Krystallnädelchen, zwischen welchen auch bei wiederholten Krystallisationen Flüssigkeitsteilchen eingeschlossen blieben. Wir waren daher selbst nicht in der Lage, eine Schmelzpunktbestimmung vorzunehmen.

Die nähere Untersuchung des Alkohols müssen wir wegen Mangel an Material vorläufig einstellen.

Untersuchung des flüssigen Teiles des ätherischen Oeles.

Die Bestimmung der Säure- und der Verseifungszahl geschah mit dem durch direkte Destillation des Balsams mit Wasserdampf erhaltenen Oele.

11.607 g Oel, gemischt mit dem doppelten Volum absolutem Alkohol, erforderten zur Neutralisation weniger als 0,1 ccm $^n/_2$ KOH. Freie Säuren waren also nicht anwesend. Nach Hinzufügung von 28,9 ccm $^n/_2$ KOH wurde eine halbe Stunde gekocht. Zur Neutralisation waren jetzt 26,1 ccm $^n/_2$ Säure erforderlich. Die Verseifungszahl wurde also zu 6,7 gefunden.

Das in dieser Weise vorbereitete Oel wurde durch 2 stündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat acetyliert. 1,382 g des acetylierten, gewaschenen und getrockneten Oeles erforderten zur Verseifung 1,4 ccm $^n/_2$ KOH. Die Acetylzahl würde daher 28,4 sein.

Das ätherische Oel des surinamischen Capaivabalsams bildet eine ziemlich dickflüssige, klare, im Anfang farblose, später schwach gelb gefärbte Flüssigkeit. Spez. Gew. 0,9052 (15°) $\alpha_D^{15°} = -10° 13'$. Von einer anderen Portion Oel betrug das spezifische Gewicht 0,9030 (15°) und $\alpha_D^{15°} = -7° 37'$.

Bei der fraktionierten Destillation unter gewöhnlichem Drucke wurde folgendes wahrgenommen:

1. Unter 240° gingen nur einige Tropfen über. Diese besaßen Essigsäuregeruch. Durch die Bildung von weißen Nebeln bei Näherung mit Ammoniakflüssigkeit und mikrochemisch durch die Bildung von Natrium-Uranylacetat konnte Essigsäure nachgewiesen werden.

2. Zwischen 240° und 254° destillierten nur einige Tropfen, welche nicht näher untersucht wurden.

3. Die Hauptmasse des Oeles (annähernd 75%) destillierte zwischen 254° und 270° und von dieser der weitaus größte Teil zwischen 254° und 262°.

4. Zwischen 270° und 280° destillierte eine kleine Menge eines schwach grün gefärbten, empyreumatisch riechenden Oeles.

5. In der Retorte blieb eine dunkelbraune Masse zurück, welche bei Abkühlung fest wurde, und welche in Aether gelöst stark grün fluorescierte.

Es lag auf der Hand, zunächst die Hauptmasse des Oeles (das Destillat zwischen 254° und 262°) auf die Anwesenheit von Caryophyllen, dem Sesquiterpen, welches von Wallach[1]) als der Hauptbestandteil des gewöhnlichen Copaivaöles nachgewiesen wurde, zu untersuchen. Hierzu wurde die Darstellung des Caryophyllenalkohols in der von Wallach und Walker angegebenen Weise versucht. Bei der Destillation des lege artis vorbereiteten Gemisches von Eisessig, Schwefelsäure, Wasser und Oel wurden aber keine Krystalle im Destillat wahrgenommen. Bei der vorangehenden Erwärmung der Mischung färbte sich die Lösung violett. Ebensowenig gelang die Darstellung eines krystallisierten Nitrosats und eines krystallisierten Nitrosochlorids.

Bei Kontrollversuchen mit Caryophyllen, welches uns von der Firma Schimmel & Co. in Miltitz in liberalster Weise zur Verfügung gestellt wurde, konnten wir, nach den gleichen Methoden arbeitend, sowohl den Caryophyllenalkohol, als auch das Nitrosat und das Nitrosochlorid mit Leichtigkeit erhalten.

Die Mißerfolge bei der Anstellung der gleichen Versuche mit der Fraktion 254—262° des surinamischen Copaivabalsamöles gestattet den Schluß, daß dieses Oel kein Caryophyllen enthält. Auch die physischen Konstanten dieser Fraktion weichen von denen des Caryophyllens erheblich ab. Gefunden wurden: Spez. Gew. 0,9007 (17°); Drehung im 10 cm-Rohr — 11° 50′.

Wir haben dann den Versuch angestellt, diese Fraktion durch Destillation in mehrere Teile zu zerlegen. Bei dieser Operation fand

[1]) Liebigs Annalen 1892, Bd. 271, S. 294.

sowohl bei gewöhnlichem, als bei vermindertem Drucke Wasserabspaltung statt. Zur Zerlegung des also noch anwesenden Hydrates wurde die Flüssigkeit erst 12 Stunden mit Kaliumhydrosulfat und dann während 3 Stunden mit metallischem Natrium erwärmt. Bei der darauf folgenden fraktionierten Destillation wurde die Flüssigkeit in 3 Teile aufgefangen:

1. Destillat zwischen 258° und 259°. Klare Flüssigkeit mit schwach blauem Stich. Spez. Gew. 0,8956 (17°). Drehung im 10 cm-Rohr $-3°\ 10'$.

2. Destillat zwischen 259° und 261°. Klare Flüssigkeit mit schwach blauem Stich und Macisgeruch. Spez. Gew. 0,8954 (17°). Drehung im 10 cm-Rohr $+0°\ 35'$.

3. Destillat zwischen 261° und 262°. Klare Flüssigkeit mit schwach blauer Fluorescenz und Petroleumgeruch. Spez. Gew. 0,8934 (17°). Drehung im 10 cm-Rohr $+2°\ 15'$.

Wahrscheinlich lag hier eine Mischung von 2 Sesquiterpenen, das eine rechts-, das andere linksdrehend, vor.

Die erhaltenen Fraktionen, welche noch keine Garantie für Reinheit boten, waren zu klein um weitere Versuche zu gestatten, sodaß wir uns vorläufig auf diese Mitteilungen beschränken müssen. Zunächst können wir noch hinzufügen, daß aus keiner der Fraktionen mittels Chlorwasserstoff ein krystallinischer Körper erhalten werden konnte. Bei der Behandlung mit HCl wurden immer rote und violette Färbungen wahrgenommen.

Die oben sub 4 genannte Fraktion (270—280°) gestattete die Bereitung eines krystallinischen Körpers. Dazu wurde ein Teil dieser Fraktion in Aether gelöst und in die Lösung trockener Chlorwasserstoff geführt. Bei Eindampfung der Lösung auf dem Wasserbade schieden sich Krystallnädelchen ab, die durch Waschen mit Eisessig von anhaftenden Unreinigkeiten befreit und dann aus Essigäther umkrystallisiert wurden. Es wurden farblose Prismen erhalten vom Schmelzpunkt 116—117°. Dieselben hatten in Chloroformlösung das spezifische Drehungsvermögen $\alpha_D = -36°\ 5'$.

112 mg lieferten bei der Chlorbestimmung nach Carius 115,5 mg AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_{24}\cdot 2\,HCl$:	Gefunden:
Cl = 25,6%	25,4%.

Die abgeschiedenen Krystalle bestanden also aus Cadinendihydrochlorid.

Die Untersuchung des ätherischen Oeles des surinamischen Copaivabalsams, welche wir später hoffen zu verfolgen, hat bis jetzt ergeben, daß in demselben vorkommen: ein Sesquiterpenalkohol, geringe Mengen Cadinen und eine Mischung von wahrscheinlich 2 Sesquiterpenen.

Utrecht, September 1904.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

174. Ueber das Sophorin,

das Rhamnosid der Blütenknospen von Sophora japonica[1]).

Von Dr. D. H. Brauns aus Haarlem.

(Eingegangen den 20. IV. 1904.)

Den historischen Daten, welche sich in der Abhandlung von E. Schmidt (l. c.) über das Sophorin verzeichnet finden, sind noch Angaben von Spieß und Sostmann[2]), sowie von Schunck[3]) nachzutragen. Nach den Untersuchungen von Spieß und Sostmann sind Sophorin und Rutin identisch, und zwar basiert diese Annahme auf den analytischen Daten, welche die Elementaranalysen des bei 100° getrockneten Sophorins und des bei 110° getrockneten Sophoretins lieferten. Auf Grund derselben erteilen diese Forscher dem Sophorin die Formel $C_{50}H_{32}O_{34}$, dem Sophoretin die Formel $C_{25}H_{10}O_{12}$, Werte (O = 8), welche von Zwenger und Dronke[4]) auch für das Rutin der Gartenraute, bezw. für das Quercetin acceptiert wurden. Beide Formeln stehen jedoch nicht, wie aus dem Nachstehenden hervorgeht, mit den tatsächlichen Verhältnissen in Einklang.

Schunck widerspricht zunächst der Behauptung von Foerster[5]), nach welcher Sophoretin und Quercetin verschiedene Stoffe darstellen, indem er zeigte, daß beide Spaltungsprodukte identisch sind. Schunck kommt nach seinen Untersuchungen zu dem Schluß, daß dem krystallwasserfreien Sophorin die Formel $C_{27}H_{32}O_{16}$ zukommt, und daß dasselbe bei der hydrolytischen Spaltung in Quercetin und zwei Moleküle Rhamnose zerfällt. Dieser Forscher hat jedoch übersehen, daß hierbei zwei verschiedene Zuckerarten gebildet werden.

Die Droge, welche unter der Bezeichnung „chinesische Gelbbeeren in Körnern“ für die Darstellung des Sophorins diente, war von Caesar & Loretz-Halle bezogen worden. Sie bestand aus Blütenknospen, Blütenstielen und Stengeln. Ihre botanischen Eigenschaften stimmten mit den bezüglichen Angaben von Stein[6]) überein. Durch

[1]) Dieses Archiv 1904, 216.
[2]) Ibid. 1865, 75.
[3]) Journ. of the Chem. soc. 67, 30.
[4]) Annal. d. Chem. 123, 145.
[5]) Ber. d. chem. Ges. 1882, 214.
[6]) Journ. f. prakt. Chem. 58, 85, 88.

eine Vorprobe wurde eine Ausbeute von 27,5 % Roh-Sophorin konstatiert, wogegen Wachs[1]), welcher nur Blütenknospen, ohne jede Beimengung von Stielen etc., verarbeitete, nur etwa 7 % Rein-Sophorin erhielt.

Die vorliegende Droge wurde im gemahlenen Zustande zunächst zweimal mit der fünffachen Menge Wasser je $^1/_2$ Stunde lang gekocht. und die aus diesen Abkochungen beim Erkalten resultierenden unreineren Krystalle gesondert. Hierauf wurde der Rückstand noch 8 mal je mit der 15 fachen Menge Wasser $^1/_2$ Stunde lang gekocht und die heiß kolierten Auszüge alsdann zur Krystallisation beiseite gestellt. Die Reinigung der abgesogenen Krystalle erfolgte durch 4 malige Umkrystallisation aus heißem Wasser.

In seinen Eigenschaften entsprach das auf diese Weise dargestellte Sophorin den Angaben, welche die früheren Autoren über dieses Rhamnosid machen. Exsiccatortrocken schmolz dasselbe bei 185—188°; Rutin schmolz unter den gleichen Bedingungen bei der nämlichen Temperatur.

Im exsiccatortrockenen Zustande, ebenso im Wassertrockenschranke getrocknet, entspricht das Sophorin der Formel $C_{27}H_{30}O_{16} + 2H_2O$. Im lufttrockenen Zustande nähert sich der Wassergehalt der Formel $C_{27}H_{30}O_{16} + 3H_2O$. Gefunden: 7,65 %; berechnet 8,14 %. Das im Wassertrockenschranke getrocknete Sophorin ergab folgende analytische Daten:

1. 0,196 g lieferten 0,3557 g CO_2 und 0,0955 g H_2O.
2. 0,1806 „ „ 0,3293 „ „ „ 0,0887 „ „

	Gefunden:		Berechnet für $C_{27}H_{30}O_{16} + 2H_2O$:
	1.	2.	
C	49,49	49,73	50,13
H	5,45	5,49	5,30.

Bei 110°, sowie im Vakuumexsiccator getrocknet[2]) entspricht das Sophorin der Formel $C_{27}H_{30}O_{16}$; bei 135—140° findet keine weitere Wasserabgabe statt. Es wurde gefunden bei Sophorin im Vakuumexsiccator (1,2), bei 110° (3) und bei 135—140° (4, 5, 6, 7) getrocknet:

1. 0,1922 g lieferten 0,3683 g CO_2 und 0,0896 g H_2O.
2. 0,1912 „ „ 0,3692 „ „ „ 0,0886 „ „
3. 0,2732 „ „ 0,5294 „ „ „ 0,1224 „ „
4. 0,2652 „ „ 0,5161 „ „ „ 0,1184 „ „
5. 0,2017 „ „ 0,3884 „ „ „ 0,0905 „ „
6. 0,2485 „ „ 0,4826 „ „ „ 0,1107 „ „
7. 0,2134 „ „ 0,4126 „ „ „ 0,0970 „ „

[1]) Inauguraldissert. Dorpat 1893.

[2]) Vergl. E. Schmidt, dieses Archiv 1904, 217.

	Gefunden:							Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	$C_{27}H_{30}O_{16}$:
C	52,67	52,66	52,85	53,07	52,52	52,96	52,73	53,10
H	5,25	5,18	5,01	4,99	5,03	4,98	5,62	4,95.

Im Wassertrockenschranke und bei 100° färbte sich das Sophorin grünlich. Im Vakuum und bei 110—130° nimmt das Sophorin eine etwas heller gelbe Farbe an, als es zuvor besaß.

Exsiccatortrockenes Sophorin verlor folgende Wassermengen:

	I.	II.	Mittel	Im Vak. bei 100°	Im Vak.-Exsicc.
bei 100°	4,30	—	4,30	—	—
„ 110°	5,39	5,64	5,52	—	—
„ 120°	5,39	—	5,39	—	—
„ 125°	—	5,88	5,88	—	—
„ 130°	6,04	5,90	5,97	6,77	6,32

Während das im Vakuumexsiccator getrocknete Sophorin sein Krystallwasser beim Stehen an der Luft rasch wieder vollständig aufnimmt, ist dies bei dem bei 100° und darüber getrockneten Sophorin nicht mehr der Fall. Es scheint daher dieses Rhamnosid bei höherer Temperatur eine molekulare Veränderung zu erleiden.

Es wurde nicht wieder aufgenommen:

	I.	II.	Mittel
von dem bei 100° abgegebenen Wasser . .	0,43%	—	0,43%
„ „ „ 110° „ „ . . .	1,03 „	1,58%	1,30 „
„ „ „ 120° „ „ . . .	1,92 „	—	1,92 „
„ „ „ 125° „ „ . . .	—	2,15 „	2,15 „
„ „ „ 130° „ „ . . .	2,72 „	2,33 „	2,52 „

Ueber die Details dieser Wasserbestimmungen s. D. H. Brauns, Inauguraldissertation Marburg 1904.

Spaltung des Sophorins.

Behufs quantitativer Bestimmung des bei der Hydrolyse des Sophorins gebildeten Sophoretins, wurden etwa 0,5 g exsiccatortrockenen Sophorins in 150 g kochenden Wassers gelöst, die Lösung mit 10 ccm verdünnter, 2 g H_2SO_4 enthaltender Schwefelsäure versetzt, die Mischung zu 200 ccm verdünnt und alsdann 1 Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Nach 24stündigem Stehen wurde das ausgeschiedene Sophoretin auf einem gewogenen Filter gesammelt, ausgewaschen und im Wassertrockenschranke bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

1. 0,4875 g wasserfreien Sophorins lieferten 0,2444 g Sophoretin.
2. 0,4842 „ „ „ „ 0,2384 „ „
3. 0,5438 „ „ „ „ 0,266 „ „

Gefunden:			Berechnet:
1.	2.	3.	
50,13	49,23	48,91	49,50.

Diese Daten stehen im Einklang mit denen, welche von Wachs und von Schunck ermittelt wurden.

Sophoretin.

Das aus einer größeren Menge Sophorin durch einstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure dargestellte und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigte Sophoretin bildete feine, gelbe, geruch- und geschmacklose Nadeln. In seinem Verhalten entsprach dieses Sophoretin durchaus dem aus Quercitrin dargestellten Quercetin. Beide Verbindungen schmolzen im exsiccatortrockenen Zustande bei 297—300°. Den gleichen Schmelzpunkt besaß das wasserfreie Sophoretin.

Das Sophoretin enthält 2 Mol. Krystallwasser, welche im Wassertrockenschranke, sowie auch bei längerer Aufbewahrung im Vakuumexsiccator abgegeben werden.

1. 0,5205 g Sophorin verloren im Wassertrockenschranke 0,0525 g.
2. 0,5038 „ „ „ „ „ 0,0598 „
3. 0,3303 „ „ „ „ Vakuumtrockenschranke 0,0346 „

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{15}H_{10}O_7 + 2H_2O$:
H_2O	10,07	11,88	10,47	10,65.

Das im Wassertrockenschranke, mit und ohne Vakuum getrocknete Sophorin nimmt das verlorene Krystallwasser beim Stehen an der Luft entweder gar nicht oder nur in sehr geringem Umfange wieder auf, während dies bei dem im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur entwässerten Sophoretin der Fall ist. Es scheint somit auch das Sophoretin bei erhöhter Temperatur, ebenso wie das Sophorin, eine molekulare Veränderung zu erleiden[1]).

1. 0,1954 g des bei 100° getrockneten Sophoretins lieferten 0,4281 g CO_2 und 0,0618 g H_2O.
2. 0,1854 g lieferten 0,4052 g CO_2 und 0,0586 g H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{15}H_{10}O_7$:
C	59,75	59,61	59,59
H	3,54	3,54	3,33.

Diese Daten stimmen mit denen überein, welche Wachs und Schunck für das Sophoretin fanden.

---

[1]) Beim Umkrystallisieren aus Wasser nimmt das im Trockenschranke entwässerte Sophoretin wieder 2 Mol. Krystallwasser auf. E. Schmidt.

Zur weiteren Identifizierung des Sophoretins mit Quercetin wurde das Acetylderivat desselben nach den Angaben von Liebermann und Hörmann[1]) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt. Nach dem Umkrystallisieren aus essigsäurehaltigem Alkohol resultierte das Acetyl-Sophoretin in weißen, glänzenden Nadeln, welche bei 192—194° schmolzen. Schunck fand für Acetyl-Sophoretin den Schmp 195°, Herzig für Acetyl-Quercetin 189—191°, Liebermann und Hamburger 196—198°, Waliaschko 191—192°.

1. 0,2242 g Acetyl-Sophoretin lieferten 0,4804 g CO_2 und 0,0825 g H_2O.
2. 0,2385 „ „ „ 0,5112 „ „ „ 0,0852 „ „

	Gefunden:		Berechnet für $C_{15}H_5O_7(C_2H_3O)_5$:
	1.	2.	
C	58,44	58,46	58,58
H	4,12	4,00	3,93.

1,1061 g Acetyl-Sophoretin lieferten bei der Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure 0,6503 g wasserfreies Sophoretin = 58,79%; für $C_{15}H_5O_7(C_2H_3O)_5$ berechnen sich 58,98% $C_{15}H_{10}O_7$.

Nach diesen Beobachtungen dürfte an der Identität von Sophoretin und Quercetin nicht zu zweifeln sein.

Rhamnose, Glykose.

Zur Isolierung der bei der hydrolytischen Spaltung des Sophorins gebildeten Zuckerarten, wurde das Filtrat vom Sophoretin mit Baryumkarbonat neutralisiert und das filtrierte Liquidum im Vakuum zum Sirup eingedampft. Letzterer wurde hierauf mit absolutem Alkohol vermischt, die Lösung von einem fein verteilten, baryumhaltigen Niederschlage[2]) abfiltriert, das Filtrat zum dünnen Sirup eingeengt und nach dem Impfen mit einem Kryställchen Rhamnose im Exsiccator der Krystallisation überlassen. Nach einigen Tagen schied sich eine beträchtliche Menge Rhamnose aus, welche nach dem Absaugen und Auswaschen mit wenig Alkohol, durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wurde. Die Mutterlauge der ersten Rhamnose-Krystallisation lieferte beim weiteren Einengen noch wiederholt Ausscheidungen dieser Zuckerart. Schließlich erstarrte der restierende Sirup bei der Aufbewahrung im Exsiccator zu einer festen Masse (M).

Rhamnose. Die durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigte Rhamnose bildete farblose, durchsichtige, rhombische Krystalle, welche bei 92—93° schmolzen.

---

[1]) Annal. d. Chem. 196, 319.

[2]) Vergl. Waliaschko, dieses Archiv 1904, 246.

0,2172 g exsiccatortrockener Rhamnose lieferten 0,3142 g CO_2 und 0,1525 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{14}O_6$:
C 39,40	39,54
H 7,85	7,75.

Die Ermittelung der spezifischen Drehung erfolgte mit Hilfe eines Lippich'schen Polarisationsapparates. Bei 20,5—21°; p = 4,7019; spez. Gew. 1,0150 bei 20°, ergab sich im 2 dcm-Rohr:

4 Minuten nach der Auflösung	$\alpha = -0{,}06$	oder	$[\alpha]_D = -0{,}62$
15 „ „ „ „	$\alpha = +0{,}45$	„	$[\alpha]_D = +4{,}68$
1 Stunde „ „ „	$\alpha = +0{,}82$	„	$[\alpha]_D = +8{,}53$
1 Tag „ „ „	$\alpha = +0{,}82$	„	$[\alpha]_D = +8{,}53$.

Diese Beobachtungen stimmen mit denen von Tollens und Schnelle[1]) überein, nach welchen sich $[\alpha]_D$ nach 57 Minuten als $+8{,}56°$ ergab.

Nach Angabe von Arndt[2]) walten in der Krystallform der Rhamnose aus Quercitrin und aus Sophorin Verschiedenheiten ob. Diese Beobachtung ist jedoch als eine irrtümliche zu bezeichnen, wie aus nachstehender Mitteilung, welche Herr Dr. A. Schwantke-Marburg die Güte hatte uns über die aus Sophorin und aus Cappern-Rutin isolierte Rhamnose zu machen, hervorgeht.

„Die übergebenen Krystalle von Cappern-Rhamnose und Sophora-Rhamnose stimmen in der Gestalt und im optischen Verhalten unter dem Mikroskop vollkommen überein.

Sie sind monoklin und zeigen die Kombination von 3 Schiefendflächen und 2 schiefen Prismen, die mit je einer von diesen in eine Zone fallen. Dieselbe Kombination beschreibt Hirschwald (Ann. der Chem. und Pharm. 196, S. 330) an Rhamnose aus Quercitrin und Xanthorhamnin in der Aufstellung:

$$oP \cdot \infty P \cdot \infty \breve{P}\infty \cdot \breve{P}\infty \cdot P.$$

Es wurde an je einem Krystalle der beiden übergebenen Substanzen eine Messung der 3 Zonen am Goniometer vorgenommen. Die Reflexe waren ziemlich schlecht, doch stimmen die an beiden Krystallen erhaltenen Winkel sowohl unter sich als mit den von Hirschwald angeführten Daten innerhalb der Fehlergrenzen überein."

Nach den übereinstimmenden chemischen, physikalischen und krystallographischen Eigenschaften dürfte die Identität der vorliegenden Zuckerart mit Rhamnose einwandfrei bewiesen sein.

Nach Schunck liefert 1 Mol. Sophorin bei der Spaltung 2 Mol. Rhamnose. Schon ein Gärversuch, welcher mit dem von Rhamnose möglichst befreiten Zuckersirup angestellt wurde, bewies jedoch die Unrichtigkeit dieser Behauptung. Zu dem gleichen Resultat führte

[1]) Annal. d. Chem. 271, 62.

[2]) Inauguraldissert. Dorpat 1893.

die direkte Bestimmung der Rhamnose durch Ueberführung in Methylfurfurol[1]).

1. 0,8503 g Sophorin (wasserfrei) lieferten 0,126 g Phloroglucid.
2. 0,8887 „ „ „ „ 0,147 „ „

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	1 Mol. $C_6H_{14}O_6$ in $C_{27}H_{30}O_{16}$:
$C_6H_{14}O_6$	29,27	31,90	29,84.

Glykose. Zur Orientierung über die Natur des neben Rhamnose in den Spaltungsprodukten des Sophorins enthaltenen gärungsfähigen Zuckers wurde ein Teil des von Rhamnose möglichst befreiten Sirups in ein Osazon durch Erwärmen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung übergeführt. Das auf diese Weise gewonnene Osazon wurde zunächst aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und alsdann heiß mit Aceton ausgezogen, um das leichter lösliche Rhamnosazon zu entfernen. Auf diese Weise resultierten gelbe, nadelförmige Krystalle, welche, ebenso wie das als Vergleichsobjekt benutzte Phenylglykosazon bei 204—205° schmolzen.

Zur Isolierung der anscheinend vorliegenden Glykose diente zunächst das Verfahren von Ruff und Ollendorff[2]), welches auf der Bildung von Benzylphenylhydrazon basiert. Zu diesem Zwecke wurden drei Teile des zuckerhaltigen Sirups in fünf Teilen Wasser gelöst und diese Lösung mit vier Teilen Benzylphenylhydrazin und 20 Teilen absoluten Alkohols gemischt. Nach gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Lösung mit Wasser bis zur starken Trübung versetzt und alsdann der freiwilligen Verdunstung überlassen. Das hierbei ausgeschiedene Hydrazon bildete nach dem Auswaschen mit Alkohol und Aether weiße, bei 162—165° schmelzende Nadeln. Das unter den gleichen Bildungen dargestellte Benzylphenylhydrazon der Glykose schmolz bei der gleichen Temperatur. Nach Ruff und Ollendorff schmilzt letztere Verbindung bei 165°, nach Eckenstein und de Bruyn[3]) bei 150°. Das bei 162—165° schmelzende reine Benzylphenylhydrazon lieferte nach wiederholtem Behandeln mit Formaldehyd reines, bei 146—148° schmelzendes Glykoseanhydrid.

Zur weiteren Identifizierung der Glykose diente direkt der allmählich krystallinisch erstarrte, rhamnosearme Zuckersirup: M (vergl. S. 551). Dieses Produkt wurde so oft aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert, bis die anfänglich ausgeschiedenen krystallinischen Massen sich in durchsichtige rhomboedrische Krystalle

[1]) Vergl. dieses Archiv 1904, 215 u. 245.
[2]) Ber. d. chem. Ges. **32**, 3234.
[3]) Rec. des trav. chym. des Pays-bas **15**, 97 und 225.

verwandelt hatten. Die bei diesen Umkrystallisationen ausgeschiedenen geringen Mengen einer baryumhaltigen, pulverigen Substanz wurden durch Filtrieren beseitigt.

Diese rhomboedrischen Krystalle erwiesen sich bei weiterer Prüfung als die Chlornatriumverbindung der Glykose[1]).

Glykose-Chlornatrium.

Das Glykose-Chlornatrium ist bereits wiederholt dargestellt und untersucht worden; seine Zusammensetzung wird durch die Formel $2\,C_6H_{12}O_6 + NaCl$ zum Ausdruck gebracht, und zwar soll diese Verbindung nach der Mehrzahl der vorliegenden Angaben 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Da die Krystallform des Glykose-Chlornatriums meist als hexagonale Doppelpyramiden, selten als Rhomboeder angesprochen wird, die aus dem Spaltungsprodukte des Sophorins erhaltenen Krystalle dagegen fast nur rhomboedrische Form besaßen, wurde diese Verbindung nach E. Fischer und Schmidmer[2]) aus reiner Glykose dargestellt. Bei der Umkrystallisation aus Wasser resultierte das Glykose-Chlornatrium in den von Pasteur[3]) abgebildeten und auch sonst in der Literatur häufig erwähnten hexagonalen Doppelpyramiden. Als dieses Produkt jedoch wiederholt aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert wurde, verwandelte sich dasselbe in rhomboedrische Krystalle, welche in der Form durchaus mit den aus Sophorin erhaltenen übereinstimmten.

Die vergleichende Prüfung der aus Glykose direkt dargestellten Doppelpyramiden: G-P, und Rhomboeder: G-R, mit den aus Sophorin gewonnenen Doppelpyramiden: S-P, ergab in chemischer und physikalischer Beziehung vollständige Uebereinstimmung. Der bei der Spaltung des Sophorins, neben Sophoretin und Rhamnose, gebildete gärungsfähige Zucker besteht daher aus Glykose.

Die drei Krystallproben besaßen salzig-süßen Geschmack; bei der Aufbewahrung im Exsiccator wurden sie trübe, bezw. undurchsichtig. Die wässerige Lösung reduzierte Fehling'sche Kupferlösung und wurde durch Hefe in Gärung versetzt. Die drei Proben fingen im Kapillarrohre je bei 158° an zu schmelzen und waren bei 159° verflüssigt. Die gepulverten Verbindungen zeigten bei 158—159° noch eine Trübung, die erst bei 168° allmählich verschwand; die Krystalle selbst schmolzen klar bei 158—159°.

[1]) Das zur Bildung dieser Verbindung erforderliche Chlornatrium entstammte dem käuflichen Baryumkarbonat, welches zur Sättigung des Sophorinspaltungsproduktes verwendet war.

[2]) Ber. d. chem. Ges. 25, 3655.

[3]) Annal. de chim. et de phys. 1851.

Das Glykose-Chlornatrium verliert seine Krystallwasser bereits im Exsiccator. Die vorliegenden drei Präparate zeigten auch hierin vollkommene Uebereinstimmung.

1. 0,2553 g G-R verloren 0,0101 g H_2O.
2. 0,2196 „ „ „ 0,0085 „ „
3. 0,3238 „ G-P „ 0,0131 „ „
4. 0,2962 „ „ „ 0,0121 „ „
5. 0,2932 „ S-P „ 0,0118 „ „

	Gefunden:					Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	5.	$2C_6H_{12}O_6, NaCl + H_2O$:
H_2O	3,96	3,87	4,04	4,08	4,03	4,12.

1. 0,1870 g getrockneter G-P lieferten 0,2362 g CO_2 und 0,0994 g H_2O.
2. 0,2299 „ „ G-R „ 0,2885 „ „ „ 0,1199 „ „
3. 0,1826 „ „ S-P „ 0,2296 „ „ „ 0,0963 „ „

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$2C_6H_{12}O_6, NaCl$:
C	34,45	34,22	34,29	34,39
H	5,95	5,83	5,90	5,77
Cl	8,45	8,36	8,33	8,46.

Spezifische Drehung. Das Glykose-Chlornatrium übt in wässeriger Lösung, infolge einer Dissoziation nur eine Drehung aus, welche der Menge der vorhandenen Glykose entspricht, und zwar zeigt sich auch hier, wie bei reiner Glykose, die Erscheinung der Binotation. Die Polarisation gelangte im Lippich'schen Apparate zur Ausführung.

I. G-R. 0,4792 g lufttrockener Verbindung in 28,8015 g Wasser gelöst. Spez. Gew. bei 20° 1,0068; Prozentgehalt: p 1,6366, t 20—21°.

8 Minuten nach der Auflösung gefunden $[\alpha]_D = +86{,}49°$
15 „ „ „ „ „ $[\alpha]_D = +83{,}77°$
1 Stunde „ „ „ „ $[\alpha]_D = +64{,}64°$
1 Tag „ „ „ „ $[\alpha]_D = +44{,}31°$.

II. G-P. 0,4333 g lufttrockener Verbindung in 31,6102 g Wasser gelöst. Spez. Gew. bei 20° 1,0056; Prozentgehalt: p 1,3522, t 19,5—20,5°.

15 Minuten nach der Auflösung gefunden $[\alpha]_D = +83{,}53°$
1 Stunde „ „ „ „ $[\alpha]_D = +59{,}98°$
1 Tag „ „ „ „ $[\alpha]_D = +44{,}53°$.

III. S-P. 0,2906 g lufttrockener Verbindung in 22,6591 g Wasser gelöst. Spez. Gew. bei 20° 1,0056; Prozentgehalt: p 1,2662, t 19—20°.

15 Minuten nach der Auflösung gefunden $[\alpha]_D = +84{,}41°$
1 Stunde „ „ „ „ $[\alpha]_D = +63{,}99°$
1 Tag „ „ „ „ $[\alpha]_D = +45{,}33°$.

Nach 24stündigem Stehen war je Konstanz in der Drehung eingetreten.

Nach den Untersuchungen von Tollens[1]) ist die spezifische Drehung der Glykose für verschiedene Konzentrationen der Lösung eine verschiedene. Er gibt jedoch für die beobachteten Drehungen die Formel $[\alpha]_D = 52{,}50 + 0{,}018796\ p + 0{,}00051683\ p^2$.

Rechnet man hiernach die beobachteten Ablenkungen, unter Berücksichtigung, daß das Glykose-Chlornatrium nur 82,02% $C_6H_{12}O_6$ enthält, um, so ergibt sich für

G-R $[\alpha]_D = 52{,}28$
G-P $[\alpha]_D = 52{,}54$
S-P $[\alpha]_D = 52{,}48$
Berechnet für $C_6H_{12}O_6$ $[\alpha]_D = 52{,}52$.

Da das Sophorin: $C_{27}H_{30}O_{16}$, bei der hydrolytischen Spaltung 1 Mol. Quercetin (Sophoretin): $C_{15}H_{10}O_7$, und 1 Mol. Rhamnose: $C_6H_{14}O_6$, liefert, wie die direkten quantitativen Bestimmungen lehren, so dürfte der Rest als aus Glykose bestehend anzusprechen und die Spaltung selbst durch folgende Gleichung zu illustrieren sein:

$$\underset{\text{Sophorin}}{C_{27}H_{30}O_{16}} + 3H_2O = \underset{\text{Quercetin}}{C_{15}H_{10}O_7} + \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{Glykose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Ferner dürfte durch die vorstehenden Untersuchungen der Nachweis geführt sein, daß Sophorin und Rutin (aus Gartenraute) identisch sind.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

175. Ueber das Cappern-Rutin[2]), das Rhamnosid der Blütenknospen von Capparis spinosa.

Von Dr. D. H. Brauns aus Haarlem.

Zur Darstellung dieses Rhamnosids dienten die im Handel befindlichen, in Essig eingelegten Cappern. Dieselben lieferten eine Ausbeute von 0,32% Roh-Cappern-Rutin. Sonderbarerweise konnte aus getrockneten, bereits geöffneten Knospen von *Capparis spinosa* überhaupt kein Cappern-Rutin isoliert werden.

Die zerriebenen Cappern wurden, nachdem sie durch Abtropfen und Abspülen von Essig befreit waren, viermal mit Wasser je ½ Stunde lang gekocht und die heiß kolierten Auszüge dann der Krystallisation überlassen. Die erste und zweite Abkochung lieferte nach eintägigem

[1]) Ber. d. chem. Ges. 17, 2238.
[2]) Ueber die bisher in der Literatur über Cappern-Rutin vorliegenden Angaben siehe dieses Archiv 1904, 218.

Stehen bei niedriger Temperatur je eine reichliche Abscheidung von Cappern-Rutin. Die dritte und vierte Abkochung ergab nur noch wenig, ziemlich stark gefärbte Krystalle; das Gleiche war bei den eingedampften Mutterlaugen der Fall. Das Roh-Rutin wurde durch fünfmalige Umkrystallisation aus heißem Wasser gereinigt.

Die Eigenschaften des Cappern-Rutins stimmen im allgemeinen mit denen des Sophorins und des Rutins aus Gartenraute überein, nur nimmt das Cappern-Rutin am Lichte schneller und intensiver eine grünliche Färbung an, als erstere Rhamnoside. In dem Schmelzpunkte zeigt das Cappern-Rutin eine gewisse Differenz (vgl. d. Arch. 1904, 220).

Das exsiccatortrockene Cappern-Rutin entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel $C_{27}H_{30}O_{16} + 2H_2O$. Das Gleiche ist der Fall nach dem Trocknen im Wassertrockenschranke. Im Vakuumexsiccator (vgl. S. 219), im Vakuum bei Wassertrockenschranktemperatur, sowie bei 110° verliert das Cappern-Rutin vollständig sein Krystallwasser. Im lufttrockenen Zustande ist der Wassergehalt ein etwas schwankender; bisweilen nähert er sich der Formel $C_{27}H_{30}O_{16} + 3H_2O$.

Während das bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknete Cappern-Rutin sein Krystallwasser nach 24 Stunden vollständig wieder aufnimmt, ist dies bei dem bei höherer Temperatur getrockneten Materiale nur teilweise der Fall.

Rutin (aus *Ruta graveolens*), Sophorin und Cappern-Rutin, je im exsiccatortrockenen Zustande angewendet, verloren:

	Rutin (aus Ruta gr.):	Sophorin:	Cappern-Rutin:
bei 100° . . .	—	4,30%	4,51%
„ 110° . . .	5,61%	5,52 „	5,84 „
„ 120° . . .	5,37 „	5,39 „	5,71 „
„ 125° . . .	5,91 „	5,88 „	6,09 „
„ 130° . . .	6,04 „	5,97 „	6,32 „

Für $C_{27}H_{30}O_{16} + 2H_2O$ berechnen sich 5,58% H_2O.

Lufttrockenes Cappern-Rutin verlor im Vakuumexsiccator 8,19%; berechnet für $C_{27}H_{30}O_{16} + 3H_2O$ 8,13% H_2O.

Von dem Krystallwasser, welches bei erhöhter Temperatur von dem Rutin (aus *Ruta graveolens*), dem Sophorin und dem Cappern-Rutin abgegeben wurde, gelangten beim Stehen an der Luft folgende Mengen nicht wieder zur Aufnahme[1]):

	Rutin (Ruta gr.):	Sophorin:	Cappern-Rutin:
nach dem Trocknen bei 100° . .	—	0,43%	2,99%
„ „ „ „ 110° . .	1,66%	1,30 „	3,53 „
„ „ „ „ 120° . .	2,90 „	1,92 „	3,62 „
„ „ „ „ 125° . .	3,03 „	2,15 „	3,86 „
„ „ „ „ 130° . .	3,23 „	2,52 „	3,92 „

[1]) Ueber die Details dieser Bestimmungen vergl. D. H. Brauns Inauguraldissertation Marburg 1904.

Das Cappern-Rutin scheint somit bei erhöhter Temperatur noch in größerem Umfange eine molekulare Aenderung zu erleiden, als das Rutin und das Sophorin.

Cappern-Rutin im Wassertrockenschranke getrocknet, lieferte bei der Elementaranalyse folgende Werte:

1. 0,280 g gaben 0,5138 g CO_2 und 0,1353 g H_2O.
2. 0,2436 „ „ 0,4459 „ „ „ 0,1177 „ „

	Gefunden: 1.	2.	Berechnet für $C_{27}H_{30}O_{10} + 2H_2O$:
C	50,04	49,92	50,13
H	5,40	5,40	5,30.

Das im Vakuumexsiccator (1, 2), das bei 110° (3, 4, 5) und das bei 135—140° (6, 7) getrocknete Cappern-Rutin ergab folgende Daten:

1. 0,1768 g lieferten 0,3424 g CO_2 und 0,081 g H_2O.
2. 0,1675 „ „ 0,3250 „ „ „ 0,0753 „ „
3. 0,188 „ „ 0,3652 „ „ „ 0,0856 „ „
4. 0,1842 „ „ 0,3581 „ „ „ 0,0830 „ „
5. 0,1530 „ „ 0,2991 „ „ „ 0,070 „ „
6. 0,2707 „ „ 0,5268 „ „ „ 0,1202 „ „
7. 0,207 „ „ 0,4032 „ „ „ 0,0922 „ „

	Gefunden: 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	Berechnet für $C_{27}H_{30}O_{10}$:
C	52,82	52,92	52,98	53,02	53,32	53,07	53,12	53,16
H	5,12	5,03	5,09	5,04	5,12	4,97	4,98	4,95.

Diese analytischen Daten stimmen mit denen überein, welche von mir von dem Sophorin und von Waliaschko von dem Rutin der Gartenraute gewonnen wurden. Das Gleiche ist der Fall mit den Werten, die Wachs bei der Untersuchung des Cappern-Rutins erzielte. Zwenger und Dronke fanden für Cappern-Rutin, welches bei 150—160° getrocknet war, C: 52,66, H: 5,00%.

Cappern-Quercetin.

Die quantitative Spaltung des Cappern-Rutins erfolgte in derselben Weise wie bei dem Sophorin (s. S. 549). Zur Anwendung gelangte exsiccatortrockenes Cappern-Rutin: $C_{27}H_{30}O_{16} + 2H_2O$, welches auf wasserfreies C.-Rutin umgerechnet wurde; das Quercetin wurde auf einem gewogenen Filter gesammelt und im Wassertrockenschranke getrocknet.

1. 0,4637 g wasserfreies C.-Rutin gaben 0,2306 g Quercetin.
2. 0,4424 „ „ „ „ 0,2067 „ „
3. 0,5293 „ „ „ „ 0,2613 „ „
4. 0,6213 „ „ „ „ 0,311 „ „

Gefunden: 1.	2.	3.	4.	Berechnet für $C_{27}H_{30}O_{16}$:
49,73	50,12	49,37	50,05	49,50.

Die Menge Quercetin, welche das Cappern-Rutin bei der hydrolytischen Spaltung liefert, ist somit die gleiche, die das Rutin aus

Gartenraute und das Sophorin gibt. Auch die Eigenschaften dieses Quercetins stimmen vollständig überein mit denen des Quercetins aus Quercitrin, Rutin und Sophorin. Diese Quercetine sind daher identisch.

Das zu den nachstehenden Versuchen benutzte Cappern-Quercetin wurde dreimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es schmolz exsiccatortrocken bei 297—300°. Im Wassertrockenschrank (1, 2), im Vakuumexsiccator bei gewöhnlicher Temperatur (3) und im Vakuum bei 98° (4) verliert das Cappern-Quercetin vollständig sein Krystallwasser (2 Mol.). Während das bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknete Cappern-Quercetin beim Stehen an der Luft das Krystallwasser vollständig wieder aufnimmt, ist dies bei dem bei erhöhter Temperatur getrockneten Präparate nicht der Fall.

1. 0,4166 g verloren 0,042 g an Gewicht.
2. 0,5853 „ „ 0,0604 „ „ „
3. 0,2732 „ „ 0,0278 „ „ „
4. 0,361 „ „ 0,0382 „ „ „

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$C_{15}H_{10}O_7 + 2H_2O$:
H_2O	10,27	10,32	10,25	10,58	10,65.

1. 0,1592 g getrockneten C.-Quercetins gaben 0,3489 g CO_2 und 0,0486 g H_2O.
2. 0,1581 „ „ „ „ 0,346 „ „ „ 0,0509 „ „

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{15}H_{10}O_7$:
C	59,76	59,69	59,59
H	3,41	3,60	3,33.

Das aus Cappern-Quercetin dargestellte Acetylderivat bildete weiße, glänzende Nadeln, die bei 192—194° schmolzen.

1. 0,2289 g lieferten 0,4944 g CO_2 und 0,0823 g H_2O.
2. 0,2164 „ „ 0,4645 „ „ „ 0,0810 „ „

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{15}H_5(C_2H_3O)_5O_7$:
C	58,91	58,54	58,58
H	4,02	4,19	3,93.

1,0172 g dieses Acetyl-Quercetins enthielten 0,5988 g Quercetin; gefunden: 58,87 %, berechnet für $C_{15}H_5(C_2H_3O)_5O_7$: 58,98 %.

Rhamnose, Glykose.

Auch die weiteren Spaltungsprodukte des Cappern-Rutins: Rhamnose und Glykose, erwiesen sich qualitativ und quantitativ als identisch mit denen, welche das Rutin aus Gartenraute und das Sophorin liefern. Die Isolierung dieser Zuckerarten geschah in derselben Weise, wie bei dem Sophorin (siehe dort).

Rhamnose. Farblose, durchsichtige, monokline Krystalle (vergl. S. 552), bei 92—93° schmelzend.

0,1546 g lieferten 0,2228 g CO_2 und 0,1079 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{14}O_6$:
C	39,30	39,54
H	7,81	7,75.

2,1373 g dieser Rhamnose in 26,528 g Wasser gelöst; spez. Gew. bei 20° 1,0237; p = 7,4561 %; t = 20,5—22°, ergaben im Lippich'schen Polarimeter:

nach	4 Minuten	$[\alpha]_D$	= −0,62°,
„	15 „	„	= +4,68°,
„	1 Stunde	„	= +8,53°,
„	24 Stunden	„	= +8,53°.

Das optische Verhalten dieser Rhamnose steht somit vollständig im Einklang mit dem der Rhamnose anderer Provenienz (siehe S. 552).

Bei der quantitativen Bestimmung der aus Cappern-Rutin abgespaltenen Rhamnose durch Ueberführung in Methylfurfurol[1]) ergaben sich folgende Werte:

1. 0,9049 g wasserfreies C.-Rutin gaben 0,1309 g Phloroglucid.
2. 0,9655 „ „ „ 0,1325 „ „

	Gefunden:		Berechnet für $C_{27}H_{30}O_{16}$,
	1.	2.	1 Mol. $C_6H_{14}O_6$:
$C_6H_{14}O_6$	27,90	26,64	29,84.

Glykose. Beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol resultierte die Chlornatriumverbindung in rhomboëdrischen, durchsichtigen Krystallen, welche im Exsiccator undurchsichtig wurden. Die wässerige Lösung gärte nach Zusatz von Hefe. Die Krystalle schmolzen bei 158—159°. Das Osazon schmolz bei 204—205°, das Benzylphenylhydrazon bei 162—165°.

0,1734 g verloren im Exsiccator 0,0074 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $2\,C_6H_{12}O_6$, NaCl + H_2O:
H_2O	4,03	4,12.

0,166 g der getrockneten Verbindung gaben 0,2069 g CO_2 u. 0,0859 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $2\,C_6H_{12}O_6$, NaCl:
C	34,00	34,29
H	5,79	5,90.

1. 0,5035 g lufttrockener Verbindung in 29,1399 g Wasser gelöst; spez. Gew. bei 20° 1,0081; p = 1,6985 %; t = 20—20,5°;
2. 0,2984 g lufttrockener Verbindung in 19,584 g Wasser gelöst; spez. Gew. bei 20° 1,0059; p = 1,5009 %; t = 20—21°, ergaben im Lippich'schen Polarimeter:

nach	6 Minuten	$[\alpha]_D$	= +87,02°	—
„	15 „	„	= +82,93°	+82,75°
„	2 Stunden	„	= +51,39°	+64,54°
„	24 „	„	= +44,38°	+44,68°.

Hieraus berechnet sich unter zu Grundelegung der Tollens'schen Formel (siehe S. 556) für diese Glykose $[\alpha]_D$:

1.	2.	Rein-Glykose:
52,36	52,72	52,53.

Emulsin wirkte bei 35° innerhalb von 48 Stunden auf Cappern-Rutin ebensowenig spaltend ein, wie auf Rutin aus Gartenraute und auf Sophorin.

[1]) Dieses Archiv 1904, 245.

Signirapparat

allein. Erfindung des Pharmazeut.

J. Pospisil, Stefanau-Olmütz.

Unbezahlbar zum vorschriftsmässigen Signiren der Standgefässe, Schubladen, Preisnotiren etc. liefert schöne, dauerhafte Schilder in allen vorkommenden Grössen in schwarzer, rother und weisser Schrift. **Muster gratis.** Andere Signirapparate sind Nachahmungen. [3

Extr. Filicis Ph. G. IV.

Frisch bereitet.

Dr. Weppen & Lüders,

Blankenburg a. Harz. [5

Schweisshemmend
THEODOR HAHN'S
FLÜSSIGE FORMALINSEIFE
Fl. à 250 gr. Mk. 1.30 | durch die
" " 1000 " " 3.00 | Apotheken.
TH. HAHN & Co. Schwedt a. O. [6

Prof. Dr. Soxhlet's

Nährzucker

reine **Dextrin-Maltose** mit Verdauungssalzen; ohne Abführwirkung; rationellster Zusatz zur Kuhmilch für die Ernährung gesunder und kranker Säuglinge, vom frühesten Lebensalter an, klinisch bewährt bei acuten und chronischen Verdauungsstörungen. Detailpreis der Büchse von ½ Kilo Inhalt **Mk. 1.50.**

Verbesserte Liebigsuppe in Pulverform.
Die Büchse à ½ Kilo Inhalt **Mk. 1.50.**

Nährzucker-Kakao,

wohlschmeckendes, kräftigendes Nährpräparat für Kinder u. Erwachsene, Kranke u. Genesende. Detailpreis der Büchse von ½ Kilo Inhalt **Mk. 1.80.**

In Apotheken und Drogerien.

Nährmittelfabrik München G.m.b.H. in Pasing.

Nach § 52 der neuen Apotheken-Betriebsordnung muss in jeder homöopathischen Apotheke und in jeder ärztlichen homöopathischen Hausapotheke ein homöopathisches Arzneibuch vorhanden sein.

Wir empfehlen daher aufs Wärmste das vom **Deutschen Apotheker-Verein** herausgegebene

Deutsche homöopathische Arzneibuch

welches dem heutigen Standpunkte der Homöopathie und den Anschauungen der weitaus grössten Mehrheit der deutschen homöopathischen Aerzte entspricht und eine zuverlässige Grundlage für die Anfertigung, Prüfung und Bearbeitung homöopathischer Arzneien bietet.

Bestellungen sind an den

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins

Berlin C. 2, Neue Friedrichstr. 43

zu richten.

Preis eines dauerhaft gebundenen Exemplars (Halbfranz) 6 Mark
bei Voreinsendung.

Originalprodukte „Heyden“

von uns in die Medizin eingeführt:

Salicylsäure, salicylsaures Natrium, salicylsaures Wismut, Salol, Creosotal, Duotal, Xeroform, Orphol, Solveol, Itrol, Collargol, Acoin etc.

Neu: Salocreol und **Salit,**

zur äußerlichen Behandlung rheumatischer und neuralgischer Erkrankungen. **Salit** außerordentlich billig; **Salocreol** noch von spezieller Wirkung bei Erysipelas faciei, Lymphadenitiden und skrofulösen Drüsenanschwellungen.

Neu: **Gebrauchsfertige Nährklistiere**

nach Prof. Dr. Adolf Schmidt.

Neu: **Calodal,**

leicht assimilierbares Eiweißpräparat zur subkutanen, ganz besonders aber auch zur rektalen Ernährung und zur Darreichung per os als Kraftnährmittel.

Wir fabrizieren in bester Qualität **Acetylsalicylsäure,** in Substanz und als leicht zerfallende Tabletten, **Guajacol,** cryst. und liquid., **Benzonaphtol, Phenacetin, Lactophenin, Hexamethylentetramin, Diacetylmorphinum hydrochlor.** etc.

Chemische Fabrik von Heyden, Radebeul-Dresden.

von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

sämmtlicher Gefässe u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch

Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefässe.

Specialität: Einrichtung v. Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franco. [4

CHEMISCHE FABRIK COTTA

E. HEUER

COTTA-DRESDEN

empfiehlt als zuverlässigste Anaesthetica

Aether pro narcosi | **Marke E. H.**
Chloroform. puriss. |

Zu beziehen durch die Medizinal-Drogenhäuser.

Druck von Denter & Nicolas, Berlin C., Neue Friedrichstrasse 43.

ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 242. Heft 8.

BERLIN.
Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.
1904.

Ausgegeben den 30. November 1904.

INHALT.

Seite

D. H. Brauns, Notiz über das Quercitrin 561
L. Rosenthaler, Ueber die Eisenverbindungen der Salicylsäure . . . 563
E. Holdermann, Zincum boricum oder oxyboricum 567
M. Scholtz und **K. Bode**, Ueber die quaternären Ammoniumverbindungen der Alkaloide 568
M. Scholtz, Zur Einstellung der Normallösungen 575
W. Autenrieth und **R. Bernheim**, Ueber Aethylsulfonderivate des p-Phenetidins und deren pharmakologische Bedeutung 579
F. H. Holm, Ueber das β-Alanin 590
Derselbe, Ueber das β-Alakreatin 612
G. Korndörfer, Untersuchungen über das Glycocyamin und das Glycocyamidin 620

Eingegangene Beiträge.

G. Korndörfer, Ueber das Kreatinin.
C. Hartwich, Beiträge zur Kenntnis der Ipecacuanhawurzeln.
E. Feder, Ueber die Einwirkung von Alkaloiden auf gewisse Oxydationsvorgänge.

(Geschlossen den 27. XI. 1904.)

ICHTHYOL.

Der Erfolg des von uns hergestellten speziellen Schwefelpräparats hat viele sogenannte Ersatzmittel, wie z. B. **Litol, Isarol, Petrosulfol, Trasulfan, Thiolin, Ichthammon** etc. etc., hervorgerufen, welche **nicht** identisch mit unserem Präparat sind und welche obendrein unter sich verschieden sind, wofür wir in jedem einzelnen Falle den Beweis antreten können. Da diese angeblichen Ersatzpräparate anscheinend unter Mißbrauch unserer Markenrechte auch manchmal fälschlicherweise mit

Ichthyol

oder

Ammonium sulfo-ichthyolicum

gekennzeichnet werden, trotzdem unter dieser Kennzeichnung nur unser spezielles Erzeugnis, welches einzig und allein allen klinischen Versuchen zugrunde gelegen hat, verstanden wird, so bitten wir um gütige Mitteilung zwecks gerichtlicher Verfolgung, wenn irgendwo tatsächlich solche Unterschiebungen stattfinden.

Ichthyol-Gesellschaft
Cordes, Hermanni & Co.
Hamburg.

176. Notiz über das Quercitrin.

Von Dr. D. H. Brauns aus Haarlem.

Das Quercitrin, ein Rhamnosid, welches in der Rinde von *Quercus tinctoria* Mich. vorkommt, hat schon häufig den Gegenstand von mehr oder minder eingehenden Untersuchungen gebildet[1]). Obschon hierdurch die chemische Natur der Spaltungsprodukte dieser Verbindung sicher festgestellt ist, gehen die Ansichten über die Formel derselben, selbst wenn man von den älteren, an sich unrichtigen Beobachtungen absieht, zur Zeit noch auseinander.

Durch Elementaranalysen und Molekulargrößebestimmung des bei 120—130° getrockneten Quercitrins, sowie durch die quantitative Bestimmung des bei der Spaltung gebildeten Quercetins und Isodulcits gelangte Wachs[2]) zu dem Schluß, daß dem exsiccatortrockenen Quercitrin die Formel $C_{21}H_{20}O_{11} + 1^1/_2 H_2O$ zukommt. Herzig[3]) gibt dem Quercitrin, bei 100° getrocknet, dagegen die Formel $C_{21}H_{22}O_{12}$. Ich habe versucht, die Ursache dieser verschiedenen Angaben aufzuklären. Das zu den nachstehenden Versuchen verwendete Quercitrin Merck wurde viermal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Zu diesem Zwecke wurde es je in wenig kochendem Alkohol gelöst und diese Lösung mit so viel heißem Wasser versetzt, daß eine Trübung entstand. Die Flüssigkeit wurde alsdann, nach dem Filtrieren, durch langsame Abkühlung und freiwillige Verdunstung zur Krystallisation gebracht. Dieses Quercitrin stimmte in seinen Eigenschaften mit den bezüglichen Literaturangaben überein. Exsiccatortrocken schmolz es bei 174—176°. Wachs fand 173,7°, Herzig 173—176°. Das bei 120—130° getrocknete Quercitrin schmolz, entsprechend den Angaben von Wachs, schon bei 168°.

Exsiccatortrockenes Quercitrin verlor

	1.	2.	Mittel:
bei 100°	2,23	2,94	2,58%
„ 110°	3,17	3,54	3,35 „
„ 120°	4,88	4,66	4,77 „
„ 130°	6,15	6,29	6,22 „.

Bei 140° trat eine weitere Gewichtsabnahme nicht ein. Für $C_{21}H_{20}O_{11} + 2H_2O$ berechnen sich 7,44% H_2O; die bei 130° gefundene, auf lufttrockenes Quercitrin berechnete Wassermenge betrug

[1]) Vergl. Inauguraldissertation Marburg 1904.

[2]) Inauguraldissertation Dorpat 1893.

[3]) Monatsh. f. Chem. **14**, 53.

7,49%, bez. 7,45%. Dem lufttrockenen Quercitrin dürfte hiernach die Formel $C_{21}H_{20}O_{11} + 2H_2O$ zukommen.

Beim Stehen an der Luft wurden von dem

	1.	2.
bei 100° abgegebenen Wasser	—	0,18%
„ 110° „ „	0,38	0,59 „
„ 120° „ „	1,57	1,46 „
„ 130° „ „	3,52	3,32 „

nicht wieder aufgenommen. Bei Temperaturen über 100° scheint somit das Quercitrin zum Teil eine molekulare Umlagerung zu erleiden.

Bei Wassertrockenschranktemperatur verlor lufttrockenes Quercitrin im Vakuum 7,26% an Gewicht. Von dieser Wassermenge wurden beim Stehen an der Luft 0,73% nicht wieder aufgenommen.

Im Vakuumexsiccator verlor lufttrockenes Quercitrin 4,83% an Gewicht. Diese Wassermenge wurde an der Luft vollständig wieder aufgenommen. Das Gleiche war der Fall bei Quercitrin, welches bei 80° im Vakuum 6,8, bez. 7% an Gewicht verloren hatte. Ueber die Details dieser Wasserbestimmung siehe Inauguraldissertation Marburg 1904.

Das bei 100° getrocknete Quercitrin lieferte bei der Elementaranalyse folgende Werte:

1. 0,2699 g gaben 0,5335 g CO_2 und 0,1191 g H_2O.
2. 0,2665 „ „ 0,5334 „ „ „ 0,1174 „ „

	Gefunden: 1.	2.	Berechnet für $C_{21}H_{20}O_{11} + H_2O$:	Herzig im Mittel:
C	53,91	54,58	54,06	54,01
H	4,94	4,93	4,75	4,78.

Bei 2 war die Temperatur beim Trocknen auf 105° gestiegen. Quercitrin, welches bei 120—130° getrocknet war, ergab:

1. 0,195 g lieferten 0,4011 g CO_2 und 0,0852 g H_2O.
2. 0,2020 „ „ 0,4170 „ „ „ 0,0886 „ „

	Gefunden: 1.	2.	Berechnet für $C_{21}H_{20}O_{11}$:	Wachs im Mittel:
C	56,10	56,30	56,20	56,12
H	4,89	4,91	4,46	4,58.

Aus diesen Daten geht hervor, daß die Differenz in den Angaben von Herzig und Wachs nur durch die verschiedene Temperatur bedingt wird, bei der das Quercitrin getrocknet wurde. Wasserfrei dürfte demselben die Formel $C_{21}H_{20}O_{11}$, lufttrocken $C_{21}H_{20}O_{11} + 2H_2O$ zukommen.

Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Strassburg i. E.

Ueber die Eisenverbindungen der Salicylsäure.

Von L. Rosenthaler.

(Eingegangen den 24. IX. 1904.)

Daß aus der violetten Lösung, welche man durch Zusatz von Eisenchlorid zu einer Lösung von Salicylsäure oder deren Salzen erhält, der färbende Körper nicht mit Aether oder Chloroform ausgeschüttelt werden kann, ist bekannt. Trotzdem ist der Satz: „Wird die durch Eisenchlorid violett gefärbte wässerige Salicylsäurelösung mit Aether oder Chloroform geschüttelt, so verschwindet die Violettfärbung nicht“ [1]), nur bedingt richtig. Wohl ist bei einmaligem Ausschütteln der violetten Lösung mit Aether nichts Auffälliges zu bemerken. Schüttelt man aber wiederholt aus oder, besser und bequemer, behandelt man eine wässerige Lösung von salicylsaurem Natron, die bis zur Violettfärbung mit Eisenchlorid versetzt ist, im Perforationsapparat mit Aether, so beobachtet man folgendes: Die Flüssigkeit verliert allmählich ihre violette Farbe und geht in Kirschrot über. Setzt man die Perforation noch weiter fort, so verschwindet auch die Rotfärbung und es hinterbleibt (manchmal unter Abscheidung weniger brauner Flocken) eine braune Flüssigkeit, die mit Eisenchlorid keine Violettfärbung mehr gibt und also auch keine Salicylsäure mehr enthält, wenn man von vornherein genügend Eisenchlorid zugesetzt hatte. Unterwirft man die Flüssigkeit der Dialyse, bis in der äußeren Flüssigkeit mit Silbernitrat kein Chlorid mehr nachweisbar ist, so scheiden sich aus ihr braune Flocken von Eisenhydroxyd ab und sie wird vollständig farblos. Nimmt man statt Aether Chloroform, so verläuft der Vorgang in derselben Weise, nur scheidet sich schon in der letzten Periode der Perforation mehr Eisenhydroxyd ab. Dampft man den Aether oder das Chloroform, womit man die Perforation vorgenommen hatte, ab, so hinterbleibt Salicylsäure.

Die Eigenschaft, bei der Perforation mit Aether oder Chloroform zerlegt zu werden, kommt auch noch anderen organischen Eisenverbindungen zu und es lassen sich ähnliche Vorgänge wie die für Salicylsäure geschilderten bei der Perforation der Flüssigkeiten feststellen, welche man durch Zusatz von Eisenchlorid zu den wässerigen Lösungen

[1]) E. Schmidt, Pharm. Chemie (3. Aufl. 1896), 2. Bd, S. 994.

von Phenol, Resorcin, Gallussäure, Pyrogallol und Antipyrin erhält. Gerbsäure verhält sich negativ. Während bei der Perforation der blauen Phenol-Eisenchloridmischung[1]) sehr bald die gelbe Eisenchloridfarbe in der wässerigen Lösung auftritt, ist dies bei Resorcin, Gallussäure und Pyrogallol nicht zu erreichen, weil die im Verlauf der Reaktion sich bildenden Oxydationsprodukte dieser Körper (oder deren Eisenverbindungen) dunkel gefärbt sind. Führt man den Versuch mit Thallin aus, so geht, wenn die zunächst grüne Flüssigkeit mit Chloroform perforiert wird, in letzteres ein schön rotvioletter Körper über, der außer in Chloroform in Wasser, Weingeist, Aceton, Petroläther und Benzol löslich ist. In krystallisiertem Zustand konnte ich ihn nicht erhalten.

Zur Erklärung dieses Verhaltens der Salicylsäure und der sich analog verhaltenden Körper muß man annehmen, daß die betreffenden Eisenverbindungen teilweise hydrolytisch dissoziiert sind. Da nun ein Gleichgewichtszustand zwischen der Muttersubstanz und ihren Dissoziationsprodukten besteht, so muß, wenn ein Dissoziationsprodukt durch die Perforation entfernt wird, wiederum ein Teil der Muttersubstanz die hydrolytische Dissoziation erfahren und dies wird in derselben Weise weitergehen, bis sie vollständig gespalten ist.

Bei der Salicylsäure kommt aber noch hinzu, daß in dem eingangs geschilderten Versuch die violette Verbindung erst in die rote übergeht, daß also zwei derartige Reaktionen hinter einander verlaufen. Eine einwandfreie Erklärung dieser Erscheinung wird dadurch erschwert, daß wir weder die Zusammensetzung der roten noch die der violetten Verbindung kennen[2]). Beide lassen sich aber aus der grünen Verbindung erhalten, welche entsteht, wenn man überschüssiges Eisen, Salicylsäure und Wasser unter Luftabschluß zusammenbringt. Diese Verbindung ist sicher ein Ferrosalicylat und da auch salicylsaures Natron metallisches Eisen zu lösen vermag, so dürfte sie basisch salicylsaures Eisenoxydul sein oder mindestens solches enthalten. An der Luft entsteht aus der grünen Verbindung die rote, die demnach als basisch salicylsaures Eisenoxyd zu betrachten wäre. Fügt man zu der roten Lösung etwas Säure, es genügt Salicylsäure, so entsteht die

[1]) Uebrigens ist auch die in der Literatur sich findende Angabe, daß mit dem Eintreten der Färbung eine Reduktion des Eisenchlorids zu Eisenchlorür verbunden ist, nicht richtig. Gibt man unmittelbar nach dem Entstehen der Blaufärbung Salzsäure und dann Ferricyankalium zu der Flüssigkeit, so bildet sich nicht sofort Turnbull's Blau.

[2]) Vergl. J. E. Gerock: Beitrag zur Kenntnis der Verbindungen von Salicylsäure und Eisen in der Straßburger Festgabe für den Deutschen Apotheker-Verein 1897 (Zweiter Teil, S. 121).

violette Verbindung. Diese bildet sich auch immer, wenn zu überschüssiger Salicylsäure ein wenig Eisenchlorid hinzugefügt wird. Gibt man aber zu einer Lösung von salicylsaurem Natron ein wenig Eisenchlorid, so tritt, wie bekannt, Rotfärbung ein und erst auf Zusatz von mehr Eisenchlorid bildet sich wieder die violette Verbindung. Es läßt sich aber zeigen, daß, um in diesem Fall die rote in die violette Verbindung überzuführen, der Zusatz von Eisenchlorid gar nicht erforderlich ist; es ist nur ein Zusatz von Säure, also von Wasserstoff-Ionen nötig, und die Wirkung des Eisenchlorids in diesem Fall beruht zunächst darauf, daß mit ihm gleichzeitig Wasserstoff-Ionen eingeführt werden. Gibt man dann zu der violett gewordenen Lösung salicylsaures Natron, so tritt wieder die rote Färbung auf. Durch den Zusatz des salicylsauren Natrons zu der sauren Mischung wird nämlich die wenig dissoziierte Salicylsäure gebildet und die Dissoziation letzterer, wie aus einer von Ostwald angegebenen Regel hervorgeht, noch weiter vermindert. Auch dann geht die rote Verbindung auf Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure (zuviel Säure wird natürlich alle Salicylsäure zur Abscheidung bringen) wieder in die violette über. Daraus ist zu schließen: Bei einer bestimmten geringen Konzentration der Wasserstoff-Ionen ist nur die rote Verbindung beständig, erst bei größerer die violette. Mit Hilfe dieses Satzes läßt sich nun auch erklären, warum in dem zuerst geschilderten Perforationsversuch die violette Flüssigkeit in die rote übergeht. Mit der Salicylsäure, die infolge der hydrolytischen Dissoziation des Eisensalicylates in den Aether übertritt, werden Wasserstoff-Ionen aus der wässerigen Flüssigkeit entfernt, die mit dem Eisenchlorid eingeführt waren. Je mehr Salicylsäure in den Aether übergeht, desto mehr muß die Konzentration der Wasserstoff-Ionen in der wässerigen Flüssigkeit abnehmen. Damit sind die Bedingungen für den Eintritt der Rotfärbung gegeben. Der weitere Verlauf der Reaktion versteht sich nach dem oben Gesagten von selbst. Nach völliger Entfernung der Salicylsäure ist das zweite Dissoziationsprodukt, das Ferrihydroxyd, noch in der Flüssigkeit kolloidal gelöst und kann auf die angegebene Weise abgeschieden werden.

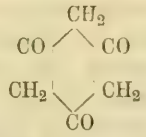
Eine Gewißheit über die Zusammensetzung und Konstitution der roten und violetten Salicylsäureverbindung des Eisens läßt sich selbstverständlich durch derartige qualitative Reaktionen nicht erlangen. Es ist aber zweifelhaft, ob der violette Körper überhaupt je in analysenreinem Zustand gewonnen werden kann.

Ich möchte bei dieser Gelegenheit noch auf eine Spur hinweisen, deren Verfolgung zur Aufklärung dieser Verhältnisse und in ähnlichen

Fällen von Nutzen sein könnte. Es könnte nämlich eine der Salicylsäure isomere Säure von folgender Konstitution existieren:

Diese Formel steht zu der der Salicylsäure in demselben Verhältnis wie die Keton-Formel zur Enol-Formel beim Acetessigester; es sei deshalb dieses Isomere der Kürze halber als „Keto"-Salicylsäure bezeichnet. Die Eisenverbindungen der beiden Säuren könnten wohl verschiedene Färbung besitzen, umsomehr als bei der Salicylsäure (von der Karboxylgruppe abgesehen) der Wasserstoff der COH-Gruppe noch durch Metall vertretbar ist, während bei der isomeren Säure Wasserstoff der CH_2-Gruppe dafür in Frage kommt, und es wäre nicht ausgeschlossen, daß die eine dieser Verbindungen bei geringer Aenderung der Verhältnisse, z. B. Abnahme der Acidität, in die andere überginge.

Die Annahme einer derartigen „Keto"-Salicylsäure ist nicht so gewagt, als es auf den ersten Blick scheinen möchte, da gerade bei aromatischen Verbindungen solche Annahmen nichts so seltenes sind. Das Phloroglucin reagiert z. B. mit Hydroxylamin als „sekundäres Phloroglucin"[1]):



Sekundäres Phloroglucin,

und J. Thiele[2]) gelangte zu dem Schluß, „daß im freien Phenol resp. den Salzen bei den Schwingungen innerhalb des Moleküls vorübergehend auch die Ketoformen auftreten".

Angesichts der Tatsache, daß ich der „Keto"-Salicylsäure-Hypothese vorläufig keinerlei experimentelle Grundlage geben kann, halte ich es für müßig, weitere Folgerungen aus derselben zu ziehen. Ich sehe deshalb auch davon ab, zu erörtern, von welcher der beiden Säuren, z. B. die violette Salicylsäure-Eisenverbindung sich ableitet, obgleich gerade hier Analogieschlüsse sehr nahe liegen.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XIX, S. 160.

[2]) Liebig's Annalen der Chemie 306, S. 129.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium
der Hilda-Apotheke in Karlsruhe i. Baden.

Zincum boricum oder oxyboricum.

Von Dr. E. Holdermann.

(Eingegangen den 28. IX. 1904.)

Dieses Zinksalz hat seit der Veröffentlichung einer Vorschrift zu einem Zinkstreupuder in der Vierteljahresschrift für praktische Pharmazie in pharmazeutischen Kreisen ein gewisses Interesse gewonnen. Da das Präparat in den seitherigen Preislisten der Großdrogisten kaum zu finden war, andererseits in dem Laboratorium des Einsenders sämtliche nur irgend möglich darstellbare chemisch-pharmazeutische Präparate behufs Instruktion der heranwachsenden pharmazeutischen Jugend zur Darstellung gelangen, so wurde auch dieses für den Eisender neue Zinksalz in den Arbeitsplan aufgenommen. Es wurde 1 kg Zinkabfälle in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit einer mit Natronlauge alkalisierten Boraxlösung versetzt, bis alles Zink ausgefällt war. Der Niederschlag wurde auf dem Nutschfilter auf Leinwand gesammelt und mit Wasser nachgewaschen, bis das Ablaufende sulfatfrei war, darauf getrocknet und durchgesiebt. Es stellt ein rein weißes, sich sehr geschmeidig anfühlendes Pulver dar, welches als Grundlage für Streupuder besonders geeignet erscheint, da es die austrocknenden Eigenschaften des Zinkoxyds mit den antiseptischen Wirkungen der Borsäure verbindet.

Um das Verhältnis festzustellen, in welchem Zinksulfat und Borax sich chemisch in ihren Bestandteilen austauschen, wurden die beiden Salze in Lösungen von bekanntem Gehalte successive in steigenden Verhältnissen der einen zur anderen vermischt und nach einiger Zeit in den Filtraten festgestellt, ob die eine oder andere Lösung noch eine Reaktion hervorzubringen vermochte. Auf diese Weise wurde gefunden, daß, sofern der Boraxlösung so viel Natronlauge zugesetzt war, daß die Schwefelsäure des Zinksulfats vollkommen in Natriumsulfat übergehen konnte, auf 7,5 Teile Zinksulfat 6,87 Teile Borax verbraucht wurden.

Zur Ermittelung, wie die chemischen Wertgewichte in diesem Falle zur Geltung kamen, wurde die Rechnung aufgestellt:

	Absol. Gew.	Mol.-Gew.	Mol.-Quot.	Einfachstes Verhältnis	Mol.-Verh.
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ . .	750 :	287	= 2,61 : 1,79	= 1,5	= 3
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.	687 :	382	= 1,79 : 1,79	= 1,0	= 2.

Die Moleküle verhalten sich mithin wie 2 : 3 und der Chemismus vollzieht sich nach der Formel:

$$2\,Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O + 2\,NaOH + 3\,ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O = Zn_3(B_4O_7)_2(OH)_2 + 3\,Na_2SO_4 + \text{aqua}.$$

Das basische Zinkborat entspricht somit der Formel $Zn_3(B_4O_7)_2(OH)_2$ und besteht in Prozenten aus:

44,90	Zinkoxyd
3,30	Wasser
51,80	Borsäureanhydrid
100,00.	

Wenn man das in dem vorstehenden Dargelegte berücksichtigt und daraus ein praktisches Rezept zur Darstellung des Zinkborates ableiten will, so wird ein solches lauten:

„500 g Zinkvitriol — oder ex tempore eine Lösung von etwa 115 g met. Zink in einer Mischung von 175 g konzentrierter Schwefelsäure und 2 l Wasser — werden in etwa 5—10 l Wasser gelöst und eine Lösung von 443,6 g Borax und 309 g 15%ige Natronlauge unter Umrühren zugesetzt, der entstandene Niederschlag auf einem Nutschfilter gesammelt und auf demselben mit Wasser bis zum Verschwinden der Sulfatreaktion ausgewaschen und nach dem Absaugen getrocknet".

Mitteilung aus der pharmazeutischen Abteilung des chemischen Instituts in Greifswald.

Ueber die quaternären Ammoniumverbindungen der Alkaloide.

Von M. Scholtz und K. Bode.

(Eingegangen den 6. X. 1904.)

Seitdem durch die Untersuchungen A. W. Hofmanns die Eigenschaft der tertiären Basen bekannt geworden ist, sich mit Halogenalkylen zu den sogenannten quaternären Ammoniumverbindungen zu vereinigen, die sich von den Salzen des Ammoniums durch Ersatz der vier Wasserstoffatome durch Kohlenwasserstoffradikale ableiten, ist namentlich aus der Reihe der Alkaloide eine große Reihe dieser Verbindungen dargestellt worden. Da die Alkaloide zum größten Teile optisch aktiv sind, und da auch Verbindungen mit fünfwertigem asymmetrischem Stickstoffatom in optisch aktiven Formen aufzutreten

vermögen, so lassen es theoretische Erwägungen als möglich erscheinen, daß bei der Bildung der quaternären Verbindungen nicht einfache Addition zu einer neuen Verbindung stattfindet, sondern daß in Analogie mit den Verhältnissen bei asymmetrischen Kohlenstoffatomen zwei neue Verbindungen entstehen. Wird eine Verbindung mit asymmetrischem Kohlenstoffatom auf synthetischem Wege hergestellt, so ist sie bekanntlich stets inaktiv, da die rechtsdrehende und linksdrehende Modifikation zu dem inaktiven symmetrischen Ausgangsprodukt in demselben Verhältnis stehen, also beide in gleichen Mengen entstehen müssen. Ganz anders aber ist das Resultat, wenn in einer optisch aktiven, also asymmetrischen Verbindung ein bisher symmetrisches Kohlenstoffatom zu einem asymmetrischen wird. Derartige Versuche sind von E. Fischer in der Zuckergruppe ausgeführt worden[1]). Wird z. B. eine Hexose durch die Cyanhydrinreaktion in eine Heptose verwandelt:

$$CH_2\cdot OH(CH\cdot OH)_4\mathbf{C}HO \rightarrowtail CH_2\cdot OH(CH\cdot OH)_4\cdot\mathbf{C}H\cdot OH\cdot CHO,$$

so wird das durch gesperrten Druck hervorgehobene Aldehydkohlenstoffatom der Hexose in der Heptose asymmetrisch. Ist die Hexose rechtsdrehend, so vereinigt sich sowohl die Rechtsform, wie die Linksform des neuen asymmetrischen Kohlenstoffatoms mit dem rechtsdrehenden Atomkomplex der Hexose, und es entstehen zwei neue Verbindungen. Diese unterscheiden sich aber in ganz anderer Weise, wie die beiden optischen Antipoden (Rechts- und Linksform) einer Verbindung mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom. Die beiden optischen Antipoden gleichen sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften, bis auf die Wirkung auf das polarisierte Licht, dessen Ebene sie in entgegengesetzter Richtung, aber gleich stark drehen. Die sterischen Formeln zweier solcher Verbindungen sind Spiegelbilder. Die sterischen Formeln der beiden aus einer rechtsdrehenden Hexose entstandenen Heptosen aber stehen nicht zu einander im Verhältnis von Bild und Spiegelbild, die gegenseitige Lagerung der Atome ist in beiden Verbindungen verschieden, sie werden mithin auch Verschiedenheit der Eigenschaften zeigen. Tatsächlich unterscheiden sich solche Verbindungen durch den Schmelzpunkt, durch die Löslichkeit, überhaupt durch alle physikalischen Eigenschaften. Auch das Drehungsvermögen ist verschieden, aber nicht entgegengesetzt, da ja die beiden antipodischen Formen des neuen asymmetrischen Kohlenstoffatoms mit demselben aktiven Molekülrest vereinigt sind. Die Entstehung zweier Verbindungen bei einer solchen Synthese ist aber nicht in allen Fällen beobachtet worden, auch ist das Mengenverhältnis, in denen sie sich

[1]) Liebig's Annalen 270, 68 [1892].

bilden, verschieden und von äußeren Umständen, wie von der Temperatur, abhängig.

Addiert man ein Halogenalkyl an ein optisch aktives Alkaloid, so spielt das nunmehr fünfwertig gewordene Stickstoffatom dieselbe Rolle, wie bei dem obigen Beispiele das asymmetrisch gewordene Kohlenstoffatom. Ist das Alkaloid rechtsdrehend, so entstehen die beiden Kombinationen:

$$\begin{matrix} +C \\ +N \end{matrix} \text{ und } \begin{matrix} +C \\ -N, \end{matrix}$$

deren sterische Formeln keine Spiegelbilder sind, die also auch verschiedene Eigenschaften aufweisen müssen. Würde nun die Bildung solcher stereoisomerer Formen stets erfolgen, so wäre es im höchsten Grade überraschend, daß sie bei der Darstellung der außerordentlich zahlreichen bisher bekannten Halogenadditionsprodukte der Alkaloide niemals beobachtet worden ist. Aber eine einfache Ueberlegung zeigt, daß die Fälle, wo die Isomerie auftreten könnte, keineswegs so zahlreich sind, wie es auf den ersten Blick scheinen könnte. Zunächst sind natürlich die optisch inaktiven Alkaloide, also von den bekannteren Piperin, Atropin, Papaverin, Berberin auszuschließen. Sodann sind von allen Alkaloiden die Jodmethylate am besten, bei einigen nur diese untersucht worden. Nun ist aber das Stickstoffatom der Jodmethylate aller derjenigen Alkaloide nicht asymmetrisch, die eine Methylgruppe am Stickstoff tragen. Das ist der Fall beim Morphin, Thebain, Narkotin, Hydrastin, Hyoscyamin, Scopolamin, Kokain, Bebeerin, Nikotin. (Beim Nikotin kommt nur das eine Stickstoffatom in Betracht, da das andere nicht asymmetrisch ist.) So blieb also nur eine beschränkte Zahl von Halogenalkyladditionsprodukten, bei denen man das Auftreten einer Stereoisomerie hätte erwarten können. Aber auch in denjenigen Fällen, in denen alle Bedingungen hierzu vorhanden gewesen wären, ist sie niemals beobachtet, freilich wohl auch niemals gesucht worden. Hingegen gelang es, bei einem Alkaloid, bei dem man nicht nur die vierte und fünfte, sondern auch die dritte Valenz des Stickstoffs beliebig besetzen kann, das Auftreten einer Isomerie zu beobachten, die vielleicht in den obigen Ueberlegungen ihre Erklärung findet. M. Scholtz[1]) hat das durch Alkylierung des Koniins gewonnene N-Aethylkoniin, $C_8H_{16}N \cdot C_2H_5$, N-Isoamylkoniin, $C_8H_{16}N \cdot C_5H_{11}$, N-Benzylkoniin $C_8H_{16}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ und den Koniin-N-essigsäuremethylester $C_8H_{16}N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ mit verschiedenen Halogenalkylen vereinigt und immer dann zwei durch Löslichkeit, Schmelzpunkt und optisches Verhalten verschiedene Verbindungen

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3627.

erhalten, wenn die fünf an Stickstoff gebundenen Radikale verschieden waren, während die Isomerie bei Gleichheit zweier Radikale, z. B. beim Dibenzylkoniniumjodid $C_8H_{16}N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2J$, ausblieb. Auch das dem Koniin nahe verwandte Konhydrin zeigt dieselbe Erscheinung. Dieses Verhalten steht im Widerspruch mit dem Ausbleiben der Isomerie bei den anderen Alkaloiden. Wir haben nun eine Anzahl Alkaloide in dieser Richtung untersucht, und zwar sowohl optisch aktive wie inaktive, da die Isomerie bei den Koniinderivaten auch auf der Verschiedenheit der räumlichen Anordnung der Radikale am Stickstoffatom beruhen könnte[1]) und dann von dem Vorhandensein eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms unabhängig wäre. Von M. Scholtz ist früher eine große Zahl von Alkaloiden mit o-Xylylenbromid kombiniert worden[2]), sonst hat man bisher nur selten Halogenalkyle mit großen Kohlenwasserstoffresten zur Addition an Alkaloide benutzt, gerade diese müssen aber am geeignetsten sein, um beständige stereoisomere Ammoniumverbindungen zu bilden, falls solche überhaupt existenzfähig sind. Wir wissen heute, daß die Raumerfüllung der Atomgruppen von wesentlichem Einfluß auf den Verlauf chemischer Reaktionen ist[3]), andererseits hat es sich gezeigt, daß diejenigen Verbindungen, deren optische Aktivität auf der Asymmetrie des Stickstoffs beruht, eine starke Neigung zur Autoracemisierung besitzen. Diese muß mit einem Platzwechsel der an Stickstoff gebundenen Radikale verbunden sein, den kleine Radikale vermutlich leichter vollziehen, wie große. Will man also das Auftreten von Stereoisomeren bei der Addition von Halogenalkylen an Alkaloide beobachten, so wird man vorzugsweise Halogenalkyle mit großen Radikalen anzuwenden haben. Wir benutzten Benzylbromid $C_6H_5 \cdot CH_2Br$, Benzyljodid $C_6H_5 \cdot CH_2J$ und Jodessigsäuremethylester $CH_2J \cdot CO_2CH_3$.

Die N-Alkylderivate des Koniins sind sämtlich flüssig und können daher durch einfache Mischung mit den ebenfalls flüssigen Halogenverbindungen in Reaktion gebracht werden. Bei anderen Alkaloiden war die Anwendung eines Lösungsmittels erforderlich. Wir benutzten entweder Chloroform oder Alkohol. Das Reaktionsprodukt wurde sorgfältig untersucht, aber in allen Fällen wurde nur ein einziges Additionsprodukt erhalten. Es scheint demnach, daß die Atomgruppierung des Koniins und Konhydrins, vielleicht wegen der zum

[1]) Wedekind, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 518 [1899].

[2]) Arch. d. Pharm. 237, 200 [1899].

[3]) Vergl. M. Scholtz, Der Einfluß der Raumerfüllung der Atomgruppen auf den Verlauf chemischer Reaktionen. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Stuttgart 1899.

Stickstoff orthoständigen Propyl- bezw. Oxypropylgruppe, für das Auftreten der Isomerie besonders günstig ist.

Die bei diesen Versuchen zur Darstellung gelangten Verbindungen sollen nachstehend zur Beschreibung gelangen.

Brucinbrombenzylat: $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot C_6H_5CH_2Br$.

Molekulare Mengen Brucin und Benzylbromid wurden in Chloroform gelöst. Die Reaktion verläuft unter geringer Wärmeentwickelung. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterbleibt eine weiße, in Wasser leicht lösliche Krystallmasse, die aus Alkohol umkrystallisiert, farblose Nadeln bildet. Oberhalb 200° wird die Verbindung braun und zersetzt sich allmählich.

Die Brombestimmung wurde nach Carius ausgeführt. 0,1104 g Substanz gaben 0,0362 g AgBr.

Berechnet für $C_{30}H_{33}O_4N_2Br$:	Gefunden:
Br 14,2	14,0%.

Strychninbrombenzylat: $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_6H_5CH_2Br$.

Die alkoholische Lösung molekularer Mengen von Strychnin und Benzylbromid wurde auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Erkalten schieden sich Nadeln aus, die sich aus Wasser gut umkrystallisieren ließen. Bei 300° ist die Verbindung noch nicht geschmolzen, doch beginnt sie bei dieser Temperatur sich zu schwärzen und zersetzt sich bei höherem Erhitzen.

0,1400 g Substanz gaben 0,0512 g AgBr.

Berechnet für $C_{28}H_{29}N_2O_2Br$:	Gefunden:
Br 15,8	15,6%.

Strychnin-Jodessigsäuremethylester: $C_{21}H_{23}O_2N_2 \cdot JCH_2CO_2CH_3$.

Wird die Chloroformlösung des Strychnins und Jodessigsäuremethylesters auf dem Wasserbade erwärmt, so tritt nach kurzer Zeit Trübung ein und es beginnt Krystallausscheidung. Die Krystalle schmelzen, aus Wasser umkrystallisiert, bei 240° unter Zersetzung.

Die Jodbestimmung geschah durch Titration. 0,1492 g Substanz verbrauchten 2,8 ccm $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung.

Berechnet für $C_{34}H_{27}O_4N_2J$:	Gefunden:
J 23,6	23,8%.

Cinchonin-Jodessigsäuremethylester: $C_{19}H_{22}N_2O \cdot JCH_2CO_2CH_3$.

Molekulare Mengen von Cinchonin und Jodessigsäuremethylester wurden in Chloroformlösung auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem

Erkalten bleibt die Lösung klar, beim Eindunsten hinterbleibt das Jodid als eine in Wasser und Alkohol lösliche Krystallmasse, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 200° schmilzt.

0,0854 g Substanz gaben 0,1678 g CO_2 und 0,0458 g H_2O.

Berechnet für $C_{32}H_{27}O_8N_2J$:		Gefunden:
C	53,5	53,6%
H	5,5	5,9 „.

Nikotindijodbenzylat: $C_{10}H_{14}N_2 \cdot (C_6H_5CH_2J)_2$.

Das Nikotin enthält, ebenso wie das Cinchonin, zwei tertiäre Stickstoffatome, es kann sich daher sowohl mit einem, wie mit zwei Molekülen Halogenalkyl vereinigen. Bei der Vereinigung mit einem Molekül können ferner zwei isomere Verbindungen entstehen, da die beiden Stickstoffatome ganz verschieden gebunden sind und mithin zwei Monojodalkylate existieren müssen. Das eine Stickstoffatom des Nikotins gehört einem Pyridinring an und kam mithin für unsere Untersuchungen nicht in Betracht, da es beim Uebergange in den fünfwertigen Zustand nicht asymmetrisch wird. Von Pictet und Genequand[1]) ist der Nachweis geführt worden, daß bei der Einwirkung eines Moleküls Halogenalkyl auf freies Nikotin zuerst das dem Pyrrolidinring des Nikotins angehörige Stickstoffatom in Reaktion tritt, dieses vermag aber in fünfwertigem Zustande asymmetrisch aufzutreten, mithin waren die Monojodalkylate des Nikotins, die durch direkte Vereinigung des Alkaloids mit Halogenalkyl entstehen, für unsere Untersuchung geeignet.

Bei der Einwirkung von Nikotin auf Jodessigsäuremethylester wurde stets ein Oel erhalten, der Versuch durch Ueberführung in das Chlorid und Darstellung von Metalldoppelsalzen zu reinen Verbindungen zu gelangen, mißlang.

Auch das Monojodbenzylat, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_6H_5CH_2J$, gab kein analysenreines Produkt. Die Vereinigung erfolgt ohne Verdünnungsmittel mit explosiver Heftigkeit und selbst in Chloroformlösung unter lebhafter Erwärmung, das Reaktionsprodukt bleibt stets schmierig. Hingegen bildet sich durch Einwirkung zweier Moleküle Benzyljodid auf ein Molekül Nikotin in Chloroformlösung eine gut krystallisierende Verbindung. Die Verbindung $C_{10}H_{14}N_2(C_6H_5 \cdot CH_2J)_2$ war für unsere Untersuchungen ebenso geeignet, wie das nur mit dem Pyrrolidinstickstoff in Reaktion getretene Monojodbenzylat, da das Auftreten zweier Verbindungen infolge der Asymmetrie des Pyrrolidinstickstoffs durch die gleichzeitige Anlagerung von Benzyljodid an den Pyridinstickstoff nicht beeinflußt worden wäre. Auch hier war nur eine

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 30, 2117 [1897].

Verbindung zu beobachten, die, aus Alkohol umkrystallisiert, farblose Blättchen vom Schmp. 214—215° bildet.

0,1101 g Substanz gaben 0,1941 g CO_2 und 0,0427 g H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{28}N_2J_2$:	Gefunden:
C 48,2	48,1%
H 4,6	4,4 „.

Schließlich wurden aus dem oben ausgeführten Grunde auch einige inaktive Verbindungen untersucht, und zwar wählten wir hierzu das Atropin und Tropin.

Tropin-Jodessigsäuremethylester: $C_8H_{15}NO \cdot JCH_2CO_2CH_3$.

Werden molekulare Mengen Tropin und Jodessigsäuremethylester in wenig Alkohol gelöst, so scheiden sich nach kurzer Zeit schon bei Zimmertemperatur Krystalle aus. Sie sind leicht löslich in warmem Alkohol und warmem Wasser. Aus Wasser umkrystallisiert schmelzen sie bei 212°.

0,1421 g Substanz gaben 0,2003 g CO_2 und 0,0776 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{20}NO_3J$:	Gefunden:
C 38,7	38,4%
H 5,9	6,1 „.

Tropinjodbenzylat: $C_8H_{15}NO \cdot C_6H_5CH_2J$.

Ebenfalls ohne Wärmezufuhr vereinigt sich Tropin in alkoholischer Lösung mit Benzyljodid. Die Krystalle schmelzen bei 236°. Sie lassen sich aus Wasser gut umkrystallisieren.

0,1868 g Substanz gaben 0,3415 g CO_2 und 0,1027 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{22}NOJ$:	Gefunden:
C 50,1	49,9%
H 6,3	6,4 „.

Atropinbrombenzylat: $C_{17}H_{23}NO_3 \cdot C_6H_5 \cdot CH_2Br$.

Atropin und Benzylbromid vereinigen sich beim Kochen der alkoholischen Lösung. Das Reaktionsprodukt bildet weiße Blättchen, die sich in Alkohol und warmem Wasser leicht lösen. Aus Wasser umkrystallisiert schmelzen sie bei 215°.

0,1255 g Substanz gaben 0,0504 g AgBr.

Berechnet für $C_{24}H_{30}NO_3Br$:	Gefunden:
Br 17,4	17,1%.

Mitteilung aus der pharmazeutischen Abteilung des chemischen Instituts in Greifswald.

Zur Einstellung der Normallösungen.

Von M. Scholtz.

(Eingegangen den 15. X. 1904.)

In den Lehrbüchern der analytischen Chemie findet sich die Angabe, daß zur Titration einer starken Säure mit einer starken Base und umgekehrt jeder beliebige Indikator Anwendung finden kann. Das trifft indessen nur für Normallösungen, allenfalls noch für Zehntelnormallösungen zu, bei stärkeren Verdünnungen wird das Resultat durch die Wahl des Indikators stark beeinflußt. Als Beispiel mögen die folgenden Versuche dienen, die mit einer $^1/_{100}$ Normalnatronlauge ausgeführt wurden, die auf eine $^1/_{100}$ Normalsalzsäure eingestellt worden war, wobei p-Nitrophenol als Indikator gedient hatte. Für je 10 ccm der $^1/_{100}$ Normalnatronlauge wurden zur Erzielung des Farbenumschlages von der Salzsäure verbraucht bei Anwendung von

	Phenolphthalein	Lackmus	Rosolsäure	p-Nitrophenol	Jodeosin	Methylorange
1.	9,65 ccm	9,8 ccm	9,85 ccm	10 ccm	9,8 ccm	10,7 ccm
2.	9,7 „	9,85 „	9,85 „	10 „	9,8 „	10,7 „
3.	9,7 „	9,85 „	9,9 „	10 „	9,8 „	10,7 „

Von der großen Zahl der als Indikatoren empfohlenen Farbstoffe sind hier nur die in der Praxis gebräuchlichen angeführt.

Der Verbrauch von Salzsäure steigt vom Phenolphthalein über Lackmus und Rosolsäure, die sich beinahe gleich verhalten, zum p-Nitrophenol, etwas geringer wie bei diesem ist der Verbrauch von Salzsäure beim Jodeosin, dagegen beträchtlich stärker beim Methylorange. Von Phenolphthalein, Rosolsäure und Nitrophenol wurden zu jeder Titration ein Tropfen einer 1%igen Lösung, vom Jodeosin, wie es das Arzneibuch vorschreibt, fünf Tropfen einer Lösung 1:500, vom Methylorange ein Tropfen einer Lösung 1:500, von Lackmus zwei bis drei Tropfen der üblichen Lackmuslösung angewandt, doch ändert eine mäßige Verschiebung in diesen Verhältnissen nichts an den in der obigen Reihe wiedergegebenen Resultaten.

Am auffallendsten ist der Unterschied im Verbrauch der zum Farbenumschlag erforderlichen Salzsäure bei Anwendung von Phenolphthalein und Methylorange, der 1 ccm beträgt, also auch bei Zehntelnormallösungen in Betracht kommen würde. Wiederum anders gestaltet sich das Resultat, wenn man nicht die alkalische Lösung mit Salzsäure, sondern umgekehrt die salzsaure Lösung mit Natronlauge titriert.

Bei Anwendung derselben beiden $^1/_{100}$ Normallösungen betrug der Verbrauch an Natronlauge für je 10 ccm Salzsäure bei Benutzung von

	Phenolphthalein	Lackmus	Rosolsäure	p-Nitrophenol	Jodeosin	Methylorange
1.	10,05 ccm	9,9 ccm	9,9 ccm	9,9 ccm	9,7 ccm	9,2 ccm
2.	10,1 „	9,9 „	9,95 „	9,9 „	9,65 „	9,3 „
3.	10,1 „	9,95 „	9,9 „	9,9 „	9,7 „	9,3 „

Bei der Verwendung von Phenolphthalein ist also der Verbrauch von Salzsäure bei der Titration von alkalisch in sauer 0,4 ccm geringer, wie der Verbrauch von Natronlauge bei der Titration von sauer in alkalisch. Bei Lackmus und Rosolsäure sind die Zahlen nahezu gleich, bei Nitrophenol beträgt der Unterschied 0,1 ccm, doch ist das Verhältnis hier ein umgekehrtes, wie beim Phenolphthalein, indem der Verbrauch an $^1/_{100}$ Normallösung bei der Titration von alkalisch in sauer der größere ist. Ebenso verhält es sich beim Jodeosin, überraschend groß ist aber wiederum der Sprung von diesem zum Methylorange, bei dessen Anwendung 0.4 ccm Natronlauge weniger verbraucht wurden. Wenn wir aus den obigen beiden Reihen zunächst das Jodeosin, bei dem besondere Verhältnisse obwalten, ausschalten, so ergibt sich folgende Regelmäßigkeit. Bei der Titration der alkalischen Lösung mit Salzsäure steigt der Verbrauch an Salzsäure vom Phenolphthalein über Lackmus, Rosolsäure und Nitrophenol zum Methylorange, bei der Titration der sauren Lösung fällt der Verbrauch an Natronlauge in derselben Richtung. Am größten ist demnach der Unterschied in den Resultaten, je nachdem man in der einen oder anderen Richtung titriert, beim Phenolphthalein, 0,4 ccm, und beim Methylorange, bei dem er nicht weniger wie 1,4 ccm beträgt. Hieraus ergibt sich als praktische Regel, daß bei Einstellung so verdünnter Lösungen weder die Wahl des Indikators, noch die Richtung der Titration, ob von sauer in alkalisch oder von alkalisch in sauer, ohne Wichtigkeit ist.

Es erhebt sich natürlich die Frage, welches der so verschiedenen Resultate denn als das richtige anzusehen ist, d. h. welcher Indikator anzuwenden und in welcher Richtung die Titration auszuführen ist, damit der Gehalt der Salzsäure an HCl genau dem der Natronlauge an NaOH entspricht. Diese Frage wird durch die Theorie der Indikatoren beantwortet, wie sie von Ostwald auf Grund der Ionentheorie aufgestellt worden ist. Die Theorie der Indikatoren soll hier nicht erörtert, sondern es sollen nur die Schlußfolgerungen daraus gezogen werden, welche die Verschiebungen der Resultate bei den geschilderten Versuchen erklären. Das Jodeosin soll auch hier zunächst aus der Erörterung ausscheiden. Phenolphthalein, Lackmus, Rosolsäure und p-Nitrophenol sind Säuren, und zwar steigt der

Säurecharakter vom Phenolphthalein über Lackmus und Rosolsäure zum p-Nitrophenol[1]). Versetzt man die alkalische, Phenolphthalein enthaltende Lösung mit Salzsäure, so wird die Rotfärbung verschwinden, sobald die Natronlauge neutralisiert ist, da das Phenolphthalein als außerordentlich schwache Säure in neutraler Lösung nicht dissoziiert ist, also auch die rote Farbe des Phenolphthaleinions nicht auftreten kann. Gibt man umgekehrt zur sauren Lösung Natronlauge, so tritt die Rotfärbung noch nicht bei völliger Neutralisation der Flüssigkeit, sondern erst bei einem Ueberschuß von Hydroxylionen, d. h. von Natronlauge, auf, es muß also auf diesem Wege mehr Normalflüssigkeit (0,4 ccm) zugesetzt werden, wie auf dem ersten. Demnach sollte das Phenolphthalein bei der Titration von alkalisch in sauer den Punkt mit aller Schärfe angeben, in dem sich weder Wasserstoff- noch Hydroxylionen in Lösung befinden. Dem wirkt aber die hydrolytische Spaltung des Natriumsalzes einer so schwachen Säure wie das Phenolphthalein entgegen, die bewirkt, daß in einer sehr schwach alkalischen Lösung nur ein kleiner Teil der Phenolphthaleinionen zur Geltung kommt, so daß die rote Farbe schon verschwindet, ehe noch der letzte Rest der Natronlauge neutralisiert ist. Es wird mithin zu wenig Salzsäure verbraucht. Außerdem vermindert die hydrolytische Spaltung auch die Schärfe des Farbenumschlages. Beide Fehler werden durch stärkere Indikatorsäuren vermieden.

Lackmus und Rosolsäure sind stärkere Säuren, wie Phenolphthalein, auch bei ihnen ist der Verbrauch an Natronlauge größer, wie der an Salzsäure, aber der Unterschied beträgt nur 0,1 ccm, was durch folgende Erwägung erklärt wird. Die stärkere Säure besitzt eine stärkere Neigung zur elektrolytischen Dissoziation, d. h. sie besitzt die Neigung, schon in wässeriger Lösung die Farbe ihrer Ionen zu zeigen, d. i. die Farbe, die sie in alkalischer Lösung besitzt. Während Phenolphthalein in neutraler Lösung dieselbe Farbe zeigt, wie in saurer, nämlich gar keine, ist Lackmus in neutraler Lösung weder rot noch blau, sondern rotviolett, Rosolsäure weder gelb noch rot, sondern orange. Demgemäß genügt es nicht, die Natronlauge zu neutralisieren, um die Farbe des nicht dissoziierten Farbstoffes hervorzurufen, sondern es gehört ein Ueberschuß von Wasserstoffionen dazu, um die Ionisation des Indikators zurückzudrängen. Demnach brauchen diese beiden Indikatoren 0,2 ccm Salzsäure mehr, wie Phenolphthalein. Umgekehrt liegen die Verhältnisse bei der Titration von sauer in alkalisch. Je stärker ausgeprägt die saure Natur des Indikators ist, desto größer muß der Ueberschuß von Salzsäure sein, um seine elektrolytische Dissoziation zu überwinden, desto weniger Natronlauge wird mithin einer salzsauren Lösung zu-

[1]) Ausführliches hierüber s. Zeitschr. f. Elektrochemie 1904, 549.

zusetzen sein, um die Dissoziation und damit den Farbenumschlag herbeizuführen. Eine noch stärkere Säure ist p-Nitrophenol, mithin muß bei diesem der Verbrauch an Sazlsäure bei der Titration von alkalisch in sauer noch größer, der Verbrauch an Natronlauge bei der Titration in umgekehrter Richtung geringer sein, wie bei Lackmus und Rosolsäure. Der Mehrverbrauch an Sazlsäure tritt bei den obigen Versuchen deutlich hervor, der Verbrauch an Natronlauge ist indessen derselbe, und erst bei noch stärkerer Verdünnung der Flüssigkeiten, etwa bei Tausendstelnormallösungen, würde er vermutlich deutlich hervortreten.

Erhebliche Abweichungen zeigt das Methylorange, und zwar bei beiden Titrationen. Bei der Titration von alkalisch in sauer verbraucht es erheblich mehr Salzsäure, bei der Titration von sauer in alkalisch erheblich weniger Natronlauge, wie die anderen Indikatoren, es setzt also in beiden Fällen die Reihe von Phenolphthalein über das Nitrophenol hinaus fort. Das Methylorange verhält sich also, wie es von einer Säure, die erheblich stärker ist, wie Nitrophenol, zu erwarten ist. Tatsächlich ist das Methylorange trotz seiner Sulfosäuregruppe ein basischer Indikator, diese verhalten sich aber den sauren Indikatoren gegenüber wie stärkere Säuren[1]), was mit den obigen Befunden übereinstimmt.

Eine Ausnahme bildet scheinbar das Jodeosin. Dieses ist eine stärkere Säure, wie p-Nitrophenol, dennoch ist der Verbrauch an Salzsäure geringer, wie bei diesem, etwa gleich dem bei Lackmus und Rosolsäure. Dies erklärt sich daraus, daß das Jodeosin, wie es das Arzneibuch vorschreibt, und wie es zur Erzielung eines scharfen Farbenumschlages erforderlich ist, unter Durchschüttelung der Titrationsflüssigkeit mit Aether angewandt wurde. Aether, wie jedes organische Lösungsmittel, besitzt keine dissoziierende Kraft für Elektrolyte, und da er in Wasser nicht unlöslich ist, so drängt er die elektrolytische Dissoziation in der wässerigen Lösung zurück, mithin wird das Jodeosin hier als eine schwächere Säure erscheinen, wie es tatsächlich ist.

Aus diesen Versuchen ergibt sich demnach, daß auch bei der Titration der stärksten Säuren mit den stärksten Basen und umgekehrt weder die Wahl des Indikators, noch die Richtung, in welcher die Titration erfolgt, ohne Einfluß auf das Resultat ist, und daß zur Erzielung vergleichbarer Werte die Einstellung der Lösungen mit demselben Indikator und in derselben Richtung erfolgen muß, wie die praktische Ausführung der titrimetrischen Bestimmung.

---

[1]) Vergl. hierzu die angef. Abhandlung in der Zeitschr. für Elektrochemie.

Mitteilung aus der medizinischen Abteilung des chemischen Universitäts-Laboratoriums zu Freiburg i. B.

Ueber Aethylsulfonderivate des p-Phenetidins und deren pharmakologische Bedeutung.

Von W. Autenrieth und R. Bernheim.

(Eingegangen den 9. X. 1904.)

Nachdem man erkannt hatte, daß Anilin im menschlichen Organismus zu p-Amidophenol oxydiert und dadurch entgiftet wird, war der nächste große Fortschritt auf dem Gebiete der synthetisch dargestellten, antipyretisch wirkenden Arzneimittel der, daß man an Stelle der einfachen Anilinderivate, wie Acetanilid, Abkömmlinge des p-Amidophenols als Antipyretika arzneilich verwandte. Diese erwiesen sich als nahezu frei von der so verderblichen Wirkung des Acetanilids auf die roten Blutkörperchen; das p-Amidophenol selbst eignet sich freilich nicht als Arzneimittel, da es noch zu giftig wirkt, besonders starke Methaemoglobinbildung bewirkt, wohl aber können seine Substitutionsprodukte arzneiliche Verwendung finden.

Das Phenacetin ist bekanntlich die erste Substanz in dieser Gruppe gewesen, welche als Antipyretikum empfohlen wurde, und ist wohl auch diejenige, welche von allen p-Amidophenolderivaten die größte Bedeutung erlangt hat. Umfangreiche Untersuchungen, welche seiner Zeit von Treupel und Hinsberg ausgeführt wurden, hatten ergeben, daß das im Organismus sich aus den Phenetidinderivaten abspaltende p-Amidophenol das wirksame Prinzip ist; dieselben haben auf Grund der Ergebnisse ihrer vielseitigen Versuche das Gesetz aufgestellt: „daß die antipyretische Wirkung der Anilin- und Amidophenolderivate, innerhalb gewisser Grenzen, der Menge des im Organismus abgespaltenen p-Amidophenol oder p-Acetylamidophenol proportional oder annähernd proportional ist". Es zeigte sich nämlich, daß nur nach Eingabe von antipyretisch wirksamen „Phenetidinen" der Harn schön die Indophenolreaktion gab, niemals trat aber diese Reaktion mit dem Harn ein, wenn vorher antipyretisch unwirksame Präparate innerlich verabreicht wurden. — Tierversuche hatten ferner ergeben, daß die freie p-Phenetidinbase viel giftiger wirkt, und zwar als Blutgift, als das acetylierte Derivat; sie, wie selbstverständlich alle ihre Salze, eignen sich daher nicht zur arzneilichen Verwendung. Außer dem Phenacetin hat eigentlich nur das Laktophenin eine allgemeine Anwendung als Arzneimittel gefunden

und zwar wohl hauptsächlich seiner vorzüglichen antineuralgischen Eigenschaften wegen. Die Laktylgruppe ($CH_3 \cdot CH \cdot OH \cdot CO$) soll bewirken, daß es stärker beruhigend und auch deutlich hypnotisch wirkt.

Viele der p-Amidophenolderivate, welche als Arzneimittel empfohlen wurden, sind vom Chemiker in der Weise konstruiert worden, daß an Stelle von Wasserstoff in der Hydroxyl- oder Amidgruppe des p-Amidophenols Alkyle (CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9 etc.) oder Acyle (HCO, C_2H_3O, C_6H_5O, $CH_3 \cdot CHOH \cdot CO$) oder Säurereste wie $COOC_2H_5$ ein- oder zweimal eingeführt wurden. — Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf die Salze disubstituierter p-Amidophenole der allgemeinen Formel $HO \cdot C_6H_4 \cdot N < \begin{matrix}\text{Alkyl}\\ \text{Acyl}\end{matrix}$ wurden Kohlensäureäther der Formel $CO < \begin{matrix}O\,\text{Alkyl}\\ O\,C_6H_4 \cdot N < \begin{matrix}\text{Alkyl}\\ \text{Acyl}\end{matrix}\end{matrix}$ in großer Zahl dargestellt und auch pharmakologisch untersucht Alle diese Verbindungen sollen antipyretisch und auch ausgesprochen antineuralgisch wirken, wie z. B. das p-Acetyläthylamidophenyläthylkarbonat:

$$CO < \begin{matrix}O\,C_2H_5\\ C_6H_4 \cdot N < \begin{matrix}C_2H_5\\ CO \cdot CH_3.\end{matrix}\end{matrix}$$

Eine weitere Gruppe von arzneilich empfohlenen p-Amidophenolderivaten wird in der Weise dargestellt, daß man p-Phenetidin mit aromatischen Aldehyden oder Ketonen in Reaktion bringt; hierbei tritt Kondensation ein unter Austritt von 1 Mol. Wasser. Zu dieser Gruppe gehört z. B. das durch Einwirkung von Salicylaldehyd auf p-Phenetidin erhältliche Malakin $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$, sowie das mit Hilfe von Acetophenon dargestellte Kondensationsprodukt des p-Phenetidins, das Malarin $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N : C < \begin{matrix}CH_3\\ C_6H_5,\end{matrix}$ dessen zitronensaures Salz auch unter diesem Namen als Arzneimittel bekannt ist. Nach den Angaben von Sigmund Fränkel[1]) ist Malarin ein starkes Antipyretikum und Antineuralgikum; hingegen sollen die sedative und hypnotische Wirkung dieses Arzneimittels nur wenig ausgeprägt sein. — Ebenso hat man mit Hilfe von Furfurol, Zimmtaldehyd, Protokatechualdehyd und seinem Dimethyläther, sowie von Opiansäure, Vanillin, Vanillinäthylkarbonat $C_6H_3 \begin{matrix}COH\\ OCH_3\\ O \cdot COOC_2H_5\end{matrix}$ und Phenacylvanillin $C_6H_3 \begin{matrix}COH\\ OCH_3\\ O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3\end{matrix}$ durch Kondensation mit p-Phenetidin

[1]) Die Arzneimittel-Synthese, Berlin 1901.

antipyretisch wirkende Arzneimittel dargestellt. Auch Glukose und Galaktose wurden in analoger Weise zur Darstellung von arzneilich wirksamen p-Phenetidinderivaten herangezogen.

Ferner seien Versuche erwähnt, welche dahin zielten, aus dem in Wasser schwer löslichen Phenacetin lösliche Derivate darzustellen. Dies gelang auch durch Einführung der Sulfonsäure- wie auch der Karboxylgruppe in das Molekül des Phenacetins, wodurch Phenacetinsulfosäure $C_6H_3\begin{cases}SO_2OH\\OC_2H_5\\NH\cdot CO\,CH_3\end{cases}$ und Phenacetinkarbonsäure $C_6H_3\begin{cases}SO_2OH\\OC_2H_5\\NH\cdot CO\,CH_3\end{cases}$ erhalten wurden. Durch Eintritt dieser sauren Gruppen verschwindet aber nach S. Fränkel (l. c.) die antipyretische Wirkung des Grundkörpers ganz oder wird zum größten Teil aufgehoben. Auch das aus p-Phenetidin und Monochloressigsäure erhältliche p-Aethoxyglycin $C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NH\cdot CH_2\cdot COOH}$ erwies sich als unwirksam. Es schien also, als ob die Gesetzmäßigkeit bestände, daß durch Einführung einer sauren Gruppe in das Molekül des Phenacetins, wie auch des Acetanilids, die Wirkung des ursprünglichen Fiebermittels verloren ginge. Daß dies nicht für alle negativen Gruppen zutrifft, werden wir weiter unten zeigen.

Weiterhin hat man durch Einführung der salzbildenden basischen Amidgruppe in das Acetyl des Phenacetins dieses löslich gemacht und ist hierbei zu einem Amidophenacetin dem Phenokoll $C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2}$ gelangt, welches, wie auch sein salicylsaures Salz, das Salokoll, noch antipyretische und antineuralgische Eigenschaften besitzt. Die Wirksamkeit des Phenacetins scheint also durch Eintritt basischer Gruppen nicht verloren zu gehen.

Wie bereits erwähnt, kommt verschiedenen p-Phenetidinderivaten neben der antipyretischen auch eine ausgesprochen sedative und hypnotische Wirkung zu. Dies ist beim Lactophenin und n-Methyl- und Aethylphenacetin der Fall; nach Treupel und Hinsberg (l. c.) wird die narkotische Wirkung des Phenacetins durch Eintritt des Methyls oder Aethyls in den Ammoniakrest erhöht. Nach Untersuchungen von E. Baumann und A. Kast[1]) über die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung bei Sulfonen sind nur diejenigen wirksam, welche Aethylgruppen enthalten und welche durch den Stoffwechsel zerlegt werden, und zwar ist die Aethylsulfongruppe ($C_2H_5SO_2$) je einer in gleicher Bindung befindlichen Aethylgruppe als äquivalent befunden worden. Es war anzunehmen,

[1]) Hoppe-Seylers Ztschr. f. physiol. Chem. Bd. XIV, 52 (1890).

daß diese Eigenschaft der Aethylsulfongruppe auch erhalten bleibt, wenn sie in das Molekül des p-Phenetidins oder Phenacetins eintritt. In diesem Falle waren also Phenetidinderivate mit ausgesprochen sedativer und hypnotischer Wirkung zu erwarten. Da bisher die Aethylsulfongruppe noch nicht in das Molekül des p-Phenetidins eingeführt worden war, haben wir derartige äthylsulfonhaltige Derivate dargestellt und dieselben auf ihre antipyretische und hypnotische Wirkung untersuchen lassen. Der Weg zur Darstellung des n-Aethylsulfon-p-phenetidids war gegeben; es mußte aus p-Phenetidin und Aethylsulfochlorid im Sinne der folgenden Gleichung erhalten werden:

$$2\,C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + C_2H_5SO_2 \cdot Cl =$$
$$C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_2H_5 + C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl,$$

was auch der Fall war. Das nach dieser Reaktion erhältliche Aethylsulfon-p-phenetidid ist eine prächtig krystallisierende Substanz, welche, infolge Ersetzbarkeit des Imidwasserstoffs durch Metalle, auch in den verdünntesten Lösungen der Alkalien, des Ammoniaks und der Alkalkarbonate leicht löslich ist. Die letztere Eigenschaft dürfte für seine Resorption vom Darme aus von Bedeutung sein.

Die oben ausgesprochene Annahme hat sich, wenigstens zum Teil, bestätigt; nach Versuchen beim Menschen, welche Herr Prof. Dr. med. E. Roos angestellt hat, zeigt das Aethylsulfon-p-phenetid neben einer antipyretischen und antineuralgischen auch eine ausgesprochen sedative und hypnotische Wirkung. Bei Schlaflosigkeit bewirkte 1 g des Präparates beim erwachsenen Menschen meist einen mehrstündigen ruhigen Schlaf, ohne Müdigkeit oder Eingenommenheit des Kopfes zurückzulassen; auch Verdauungsstörungen sind nach Einnahme des Mittels bis jetzt niemals beobachtet worden. Die ziemlich rasch einsetzende, aber meist nur kurz andauernde hypnotische Wirkung des Aethylsulfon-p-phenetidids dürfte mit seiner Alkalilöslichkeit in Zusammenhang stehen, infolgederen es vom Darme aus leicht resorbiert, aber auch rasch wieder ausgeschieden werden kann; es wird also nicht wie Sulfonal oder Trional vom Organismus zurückgehalten werden, also nicht wie diese kumulativ wirken können. Wenn auch noch keine abschließenden Versuche vorliegen, so kann doch jetzt schon bestimmt angegeben werden, daß Aethylsulfon-p-phenetidid selbst in größeren Dosen nicht giftig wirkt und auch keine schädlichen Nebenwirkungen hinterläßt. — Obgleich es die saure Sulfongruppe enthält und sich demnach wie eine Säure verhält, ist es im Unterschiede zur Phenacetinsulfosäure und zu anderen saueren p-Phenetidinderivaten ein kräftiges Antipyretikum und Antineuralgikum.

E. Baumann und A. Kast (l. c.) haben weiterhin in ihrer Abhandlung angegeben, daß bei Sulfonen die Intensität der Wirkung

durch die Zahl der in ihnen enthaltenen Aethylgruppen bedingt sei. Diese Abhängigkeit soll nach diesen Autoren soweit gehen, daß man beispielsweise beim Hund durch Darreichung eines Disulfons mit zwei Aethylgruppen $\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)>C<\begin{matrix}SO_2C_2H_5\\SO_2C_2H_5\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}>C<\begin{matrix}SO_2CH_3\\SO_2CH_3\end{matrix}$ = „umgekehrtes Sulfonal") denselben Effekt in derselben Intensität auftreten sieht, welcher beim gleichen Tiere nach einer halb so großen Dosis des vier Aethylgruppen enthaltenden Tetronals $\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}>C<\begin{matrix}SO_2C_2H_5\\SO_2C_2H_5\end{matrix}$ sich einstellt. Im Hinblick hierauf haben wir äthyliertes Aethylsulfon-p-phenetidid, $C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\N<\begin{matrix}SO_2C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\end{matrix}$, also eine Verbindung mit drei verschiedenartig gebundenen Aethylgruppen, in der Erwartung dargestellt, daß dadurch die an und für sich schwache und nur kurz anhaltende hypnotische Wirkung der Grundsubstanz vergrößert werden würde. Dies war aber nicht der Fall; weder das Aethylsulfonäthyl-p-phenetidid, noch das n-Aethylsulfon-phenacetin $C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\N<\begin{matrix}SO_2C_2H_5\\CO\cdot CH_3\end{matrix}\end{matrix}$ üben eine stärkere hypnotische Wirkung aus als das nicht substituierte Aethylsulfon-p-phenetidid. Im Gegenteil schien es, sowohl nach dem Tierexperiment, als auch nach Versuchen beim Menschen, als ob diesen Substanzen überhaupt keinerlei schlafmachende Wirkung mehr zukäme. Gerade so verhält es sich mit dem aus dem Natriumsalze des Aethylsulfon-p-phenetidids und Chlorameisensäureäthylester nach Gleichung

$$C_2H_5OC_6H_4\cdot N(Na)SO_2C_2H_5 + ClCOOC_2H_5 =$$

$$C_2H_5OC_6H_4\cdot N<\begin{matrix}SO_2C_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} + NaCl$$

erhältlichen n-Aethylsulfon-p-phenetidinokohlensäureäthylester. Obgleich auch diese Substanz drei Aethylgruppen, in Form von Aethoxyl, Aethylsulfon und Karboxäthyl enthält, kommen ihr stark hypnotische Wirkungen nicht zu; wohl aber dürfte sie ein ziemlich starkes Gift sein, wie uns ein Versuch mit dem Hunde gezeigt hat. Die von Baumann und Kast für Disulfone gefundene und oben kurz ausgesprochene Gesetzmäßigkeit besteht auf jeden Fall für die Aethylsulfonderivate des p-Phenetidins nicht. Durch Substitution des Imidwasserstoffs des Aethylsulfon-p-phenetidids durch C_2H_5, $COOC_2H_5$, $CO\cdot CH_3$ etc. geht die Alkalilöslichkeit und damit wahrscheinlich auch die rasche Resorbierbarkeit desselben verloren. —

Vielleicht spielt auch die verschiedenartige Bindung der Aethyl- und Aethylsulfongruppe hierbei eine gewisse Rolle; während diese bei den wirksamen „Sulfonalen" ausschließlich an Kohlenstoff gebunden

sind, stehen sie bei den von uns dargestellten Phenetidinderivaten in Verbindung mit Stickstoff. — Auch die Art und die Geschwindigkeit der Zerlegung äthylhaltiger Derivate im Organismus scheint beim Zustandekommen einer hypnotischen Wirkung in Betracht zu kommen. Wie bereits angeführt wurde, sind nach den Untersuchungen von Baumann und Kast nur diejenigen Sulfone wirksam, welche durch den Stoffwechsel umgewandelt werden. Allein für das Zustandekommen einer hypnotischen Wirkung scheint auch von Bedeutung zu sein, daß die Zersetzung der Sulfone nicht zu leicht stattfindet, sondern etwa nach Art der Verseifung eines Esters. Denn sonst sind derartige Sulfone, trotz der vorhandenen Aethylgruppen und trotz der Zersetzung, welche sie durch den Stoffwechsel erfahren, unwirksam! Zu dieser Art von Disulfonen gehören die von dem einen von uns[1]) dargestellten beiden Verbindungen, der β-Diäthylsulfonbuttersäureäthylester $\begin{matrix}C_2H_5SO_2\\C_2H_5SO_2\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_2\cdot COOC_2H_5\end{matrix}$ und der β-Diäthylsulfon-α-äthylbuttersäureäthylester $\begin{matrix}C_2H_5SO_2\\C_2H_5SO_2\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH(C_2H_5)\cdot COOC_2H_5,\end{matrix}$ welche außerordentlich leicht, schon in der Kälte unter Abspaltung einer Aethylsulfongruppe in Form von Aethylsulfinsäure, durch verdünnte Alkalien zerlegt werden. Je 10 g dieser Disulfone riefen bei einem mittelgroßen Hunde, bei welchem schon 2 g Sulfonal oder 1,5 g Trional einen mehrstündigen Schlaf verursachten, keinerlei Erscheinungen hervor. — Auch die von W. Autenrieth[2]) dargestellten, durch wässerige Alkalien leicht spaltbaren Verbindungen Chlorsulfonal $\begin{matrix}C_2H_5SO_2\\C_2H_5SO_2\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_3\end{matrix}$ und Aethylsulfonsulfonal $C_2H_5SO_2\cdot\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}SO_2C_2H_5\\SO_2C_2H_5\end{matrix}$ sind ganz unwirksam; je 10 g derselben, im Laufe einer Stunde einem kleineren Hunde verfüttert, üben keinerlei narkotische Wirkung aus.

n-Aethylsulfon-p-phenetidid: $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_2H_5(1.4)$.

Das Aethylsulfochlorid ($C_2H_5SO_2\cdot Cl$), welches für die Darstellung des Aethylsulfon-p-phenetidids nötig ist, haben wir durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf trockenes äthylsulfosaures Natrium mit befriedigender Ausbeute hergestellt und dasselbe durch wiederholt ausgeführte fraktionierte Destillation rein erhalten. — Man bringt frisch destilliertes, mit dem drei bis vierfachen Volumen Benzol verdünntes p-Phenetidin (2 Mol.) in einen geräumigen trockenen

[1]) W. Autenrieth, Ann. d. Chem. 259, 365 (1891).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. XXIV, 171 (1891).

Glaskolben und fügt die berechnete Menge Aethylsulfochlorid (1 Mol.), das ebenfalls mit Benzol verdünnt ist, tropfenweise und unter tüchtigem Umschütteln hinzu. Das Gemisch erwärmt sich, und es beginnt alsbald die Ausscheidung eines weißen, krystallinischen Niederschlages, welche mit der Zeit zunimmt. Dieser Niederschlag besteht, wie der Schmelzpunkt (234°) und die Analyse zeigten, aus reinem salzsaurem p-Phenetidin ($C_2H_5OC_6H_4NH_2 \cdot HCl$). Um die Reaktion zu Ende zu führen, erwärmt man den Glaskolben noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, saugt dann das salzsaure p-Phenetidin gut ab, spült es mit Benzol aus und dunstet das meist dunkelbraun gefärbte Destillat ein oder destilliert bei größeren Mengen das Benzol desselben ab. Als Rückstand bleibt ein dicker, dunkel gefärbter Sirup, der zur Beseitigung von stets noch vorhandenem freiem p-Phenetidin mit verdünnter Salzsäure gut durchrührt wird; hierbei wird die Masse, besonders bei gleichzeitiger Eiskühlung, allmählich fest und krystallinisch. Sie wird nun abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, und aus viel Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Hierbei erhält man das Aethylsulfon-p-phenetidid in glänzenden, weißen Blättchen vom Schmp. 80–81°. — Man kann das p-Phenetidid auch in der Weise rein erhalten, daß man es in stark verdünnter Natronlauge löst, diese Lösung mit Tierkohle entfärbt, dann mit verdünnter Salzsäure ansäuert. Auch so erhält man es schön krystallisiert. — Ausbeute: fast quantitativ.

Analyse.

0,1288 g Sbst.: 0,1336 g SO_4Ba.
0,196 g Sbst.: 10,3 ccm N (23° C., 739 mm).

Berechnet für $C_{10}H_{15}O_3SN$:		Gefunden:
S	13,98%	13,76%
N	6,12 „	5,98 „.

Das Aethylsulfon-p-phenetidid ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heißem Wasser etwas leichter löslich und in Alkohol sowie in Aether, Aceton und Chloroform leicht löslich; seine Lösungen schmecken stark bitter. Als monosubstituiertes Sulfonamid verhält es sich wie eine einbasische Säure und wird demnach von den Alkalien, von Ammoniak und den Lösungen der Alkalikarbonate leicht gelöst; aus solchen Lösungen wird es beim Ansäuern unverändert wieder gefällt. Verschiedene Salze des Aethylsulfonphenetidids, wie das Silbersalz, krystallisieren gut.

n-Aethylsulfon-Phenacetin: $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N{<}^{SO_2C_2H_5}_{CO \cdot CH_3}$
(n-Aethylsulfon-p-acetphenetidid).

Der Wasserstoff der Imidgruppe des Aethylsulfonphenetidids läßt sich durch Alkyle, Acyle sowie die Gruppe $CO \cdot OR$ leicht ersetzen.

Zur Darstellung des n-Aethylsulfon-phenacetins erhitzt man die Lösung des Aethylsulfon-p-phenetidids in überschüssigem Essigsäureanhydrid 8—10 Stunden unter Rückfluß, dunstet dann das Reaktionsgemisch unter Zusatz von absolutem Alkohol auf dem Wasserbade ein, um nämlich den Ueberschuß des Essigsäureanhydrids in Form von Essigäther besser beseitigen zu können, und durchrührt den Rückstand mit verdünnter Sodalösung; hierdurch wird unverändert gebliebenes Ausgangsmaterial gelöst. Der hierbei ungelöst gebliebene Teil wird beim Umrühren und Stehenlassen über Eis allmählich fest; er wird dann ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert.

Analyse.

0,1189 g Sbst.: 0,099 g SO_4Ba.

Berechnet für $C_{12}H_{17}O_4SN$:	Gefunden:
S 11,82%	11,52%.

n-Aethylsulfon-phenacetin krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Blättchen vom Schmp. 78°, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem Wasser, sowie in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform aber leicht löslich sind. Von wässerigen verdünnten Alkalien wird es weder gelöst noch sonst irgendwie verändert; wird es aber mit konzentrierter Kalilauge zum Sieden erhitzt, so tritt allmählich Lösung ein unter Abspaltung der Acetylgruppe, denn beim Ansäuern dieser Lösung krystallisiert n-Aethylsulfon-p-phenetidid vom Schmp. 81° aus. Die Aethylsulfongruppe ist also fester an Stickstoff gebunden als das Acetyl. — n-Aethylsulfon-phenacetin gibt nach vorausgehendem Erhitzen mit starker Salzsäure die Indophenolreaktion.

n-Aethylsulfonbenzoyl-p-phenetidid: $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N{<}^{SO_2 \cdot C_2H_5}_{CO \cdot C_6H_5}$.

Die Darstellung dieses Benzoylderivates gelang auffallenderweise nach der Methode von Baumann-Schotten nicht, wohl aber, als Aethylsulfon-p-phenetidid mit Benzoylchlorid im geringen Ueberschusse im Oelbade bis auf 130° erhitzt wurde. Bei 100° beginnt dann eine schwache Salzsäureentwickelung, welche mit steigender Temperatur zunimmt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird mit stark verdünnter Natronlauge geschüttelt, der ungelöst bleibende Teil gut ausgewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Hierbei wird das Benzoylderivat in feinen, bei 117° schmelzenden Prismen erhalten.

Analyse.

0,1325 g Sbst.: 0,095 g SO_4Ba.

Berechnet für $C_{17}H_{20}O_4SN$:	Gefunden:
S 9,61%	9,84%.

Das n-Aethylsulfon-benzoylphenetidid ist in Wasser fast unlöslich, in den organischen Lösungsmitteln aber leicht löslich. Gegen die Alkalien verhält es sich wie das bereits beschriebene Aethylsulfonphenacetin.

n-Aethylsulfonmethyl-p-phenetidid: $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N{<}^{SO_2C_2H_5}_{CH_3}$.

Die Alkylierung des n-Aethylsulfon-p-phenetidids gelingt leicht. Man löst Natrium (1 At.) in absolutem Alkohol auf, fügt erst das Aethylsulfon-p-phenetidid (1 Mol.), dann Jodmethyl im Ueberschusse hinzu und erhitzt das Gemisch einige Stunden unter Rückfluß. Dann dunstet man das Reaktionsprodukt zur Trockne ein, schüttelt den Rückstand mit verdünnter Natriumkarbonatlösung, um unverändert gebliebenes Ausgangsmaterial zu lösen, und krystallisiert den hierbei ungelöst bleibenden Anteil aus verdünntem Alkohol um. Ausbeute: nahezu quantitativ.

Analyse.

0,214 g Sbst.: 0,206 g SO_4Ba.

Berechnet für $C_{11}H_{17}O_3SN$:	Gefunden:
S 13,17%	13,21%.

Aethylsulfonmethylphenetidid schmilzt bei 49°, krystallisiert in Prismen, ist in Wasser fast unlöslich, hingegen leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Von den Alkalien wird es nicht gelöst.

n-Aethylsulfonäthyl-p-phenetidid: $C_2H_5OC_6H_4N{<}^{SO_2C_2H_5}_{C_2H_5}$.

Die Einführung der Aethylgruppe in das Molekül des Aethylsulfon-p-phenetidids gelingt gerade so leicht wie die der Methylgruppe; nur muß man einen bedeutenden Ueberschuß an Aethyljodid anwenden, wenn die Aethylierung eine vollständige sein soll. Das äthylierte Aethylsulfonphenetidid wird aus verdünntem Alkohol in langen, seidenglänzenden Prismen vom Schmp. 57° erhalten.

Analyse.

0,1504 g Sbst.: 0,1386 g SO_4Ba.

Berechnet für $C_{12}H_{19}O_3SN$:	Gefunden:
S 12,65%	12,46%.

Gegen Lösungsmittel verhält sich dieses Phenetidid wie das beschriebene niedere Homologe.

n-Aethylsulfon-p-phenetidinokohlensäureäthylester:

$$C_2H_5OC_6H_4N{<}^{SO_2C_2H_5}_{COOC_2H_5}.$$

Auch die Karbäthoxylgruppe $COOC_2H_5$ läßt sich in das Molekül des Aethylsulfon-p-phenetidids einführen. Man löst metallisches Natrium

(1 At.) in absolutem Alkohol auf, fügt das Aethylsulfonphenetidid (1 Mol.) hinzu und läßt dann unter tüchtigem Umschütteln Chlorameisensäureäthylester (1 Mol.) zutropfen. Schon in der Kälte tritt unter Ausscheidung von Chlornatrium Reaktion ein; schließlich wird das Gemisch noch 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dann wird vom ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltriert, das Filtrat eingedampft, der Rückstand mit Natriumkarbonatlösung geschüttelt und der hierbei ungelöst bleibende Teil aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es wurden glänzende Krystallblättchen erhalten, die bei 112° schmolzen.

Analyse.

0,0916 g Sbst.: 0,0714 g SO_4Ba.
0,1458 g Sbst.: 6,2 ccm N (24° C., 746 mm).

Berechnet für $C_{13}H_{19}O_5SN$:		Gefunden:
S	10,64%	10,70%
N	4,65 „	4,68 „.

Der Aethylsulfon-p-phenetidinokohlensäureäthylester verhält sich gegen Lösungsmittel wie die beschriebenen n-substituierten Aethylsulfon-p-phenetidide. Er wirkt ziemlich giftig.

p-Phenetidinokohlensäureäthylester: $C_2H_5OC_6H_4 \cdot N{<}^{H}_{COOC_2H_5}$.

Phenetidin (2 Mol.) wird mit etwa dem dreifachen Volumen Benzol verdünnt, dann tropfenweise die berechnete Menge Chlorameisensäureäthylester (1 Mol.) dazu gegeben. Jeder einfallende Tropfen erzeugt sofort einen Niederschlag von salzsaurem Phenetidin. Dann saugt man ab, wäscht den Niederschlag mit Benzol aus und destilliert aus dem Filtrat letzteres ab; als Rückstand bleibt ein meist braun gefärbter Sirup, der beim Durchrühren mit verdünnter Salzsäure mit der Zeit fest wird. Wird diese Masse aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle wiederholt umkrystallisiert, so erhält man den Phenetidinokohlensäureäthylester in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 93,5°.

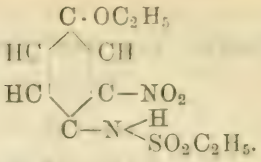
Analyse.

0,129 g Sbst.: 8 ccm N (23° C., 746 mm).
0,1208 g Sbst.: 7 ccm N (11° C., 757 mm).

Berechnet für $C_{11}H_{15}O_3N$:	Gefunden:	
N 6,86%	6,71%	6,84%.

Im Unterschiede zum Aethylsulfon-p-phenetidid ist der Imidwasserstoff des Phenetidinokohlensäureesters durch Metalle, Alkyle oder Acyle nicht ersetzbar. Bei allen Versuchen, die bezweckten, derartige Derivate des Esters darzustellen, wurde dieser selbst wieder zurückgewonnen. Der Imidwasserstoff in der Gruppe $-N{<}^{H}_{COOC_2H_5}$ ist also nicht so beweglich wie derjenige der Gruppe $-N{<}^{H}_{SO_2C_2H_5}$.

o-Nitro-n-äthylsulfon-p-phenetidid:



Aethylsulfon-p-phenetidid läßt sich nitrieren unter Bildung eines Mononitroderivates. Es waren verschiedene Versuche nötig, bis wir die Bedingungen gefunden hatten, unter welchen die Nitrierung am besten sich vollzieht. Als Nitriersäure eignet sich eine Mischung aus 1 Teil konzentrierter Salpetersäure und 2 Teilen Wasser. Man löst das Aethylsulfon-p-phenetidid in dieser Säure auf und läßt 2 bis 3 Stunden stehen; gelindes Erwärmen beschleunigt die Nitrierung, beim Abkühlen, besonders auf Zusatz von Wasser, krystallisiert das Nitroderivat in feinen, gelben Nädelchen aus, die bei 179° schmelzen.

Analyse.

0,072 g Sbst.: 0,06 g SO_4Ba.
0,151 g Sbst.: 14 ccm N (23° C., 748 mm).

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_5SN_2$:		Gefunden:
S	11,32 %	11,39 %
N	10,23 „	10,29 „.

Das Nitroäthylsulfonphenetidid ist unlöslich in kaltem Wasser und in Aether, leicht löslich in Alkohol; auch von den Alkalien wird es gelöst und zwar mit tiefroter Farbe. In Analogie mit dem Verhalten des Phenacetins beim Nitrieren muß angenommen werden, daß sich im Nitroäthylsulfonphenetidid die Nitrogruppe in Orthostellung zur $NH \cdot SO_2C_2H_5$-Gruppe befindet. Aus dem Phenacetin hatte seinerzeit der eine von uns ein Mononitroderivat erhalten, welches mit alkoholischem Kali ein Nitrophenetidin lieferte, das dann bei der Reduktion mit Zinkstaub in m-Aethoxyorthophenylendiamin $C_2H_5O \cdot C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2\,1 \\ NH_2\,2 \end{matrix}$ überging. Hierdurch war aber die Konstitution des Nitrophenacetins aufgeklärt.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

177. Ueber das β-Alanin.

Von Dr. F. H. Holm aus Zeist (Holland).

(Eingegangen den 1. XI. 1904.)

Von den beiden isomeren Amidopropionsäuren (Alaninen):

CH_3	$CH_2 \cdot NH_2$
|	|
$CH \cdot NH_2$	CH_2
|	|
$CO \cdot OH$	$CO \cdot OH$
α-Alanin	β-Alanin,

ist bisher nur die leicht zugängliche α-Verbindung eingehend untersucht, wogegen das schwieriger darstellbare β-Derivat wesentlich weniger studiert wurde.

Ueber die Darstellungsmethoden, sowie über die Eigenschaften des β-Alanins liegen in der Literatur zwar bereits mehrere Angaben vor, jedoch machen sich bei einem Vergleich der in diesen Arbeiten niedergelegten Resultate mancherlei Widersprüche bemerkbar, so daß mich Herr Geheimrat E. Schmidt beauftragte, einen Teil der vorliegenden Untersuchungen einer Nachprüfung zu unterziehen. Weiter sollte bei dieser Gelegenheit ermittelt werden, nach welcher der vorliegenden Darstellungsmethoden das bisher nur wenig untersuchte β-Alanin am glattesten und in bester Ausbeute zu erhalten ist, bezw. sollte versucht werden, neue Bildungs- und Darstellungsmethoden aufzufinden. Das nach der einen oder anderen Methode erhältliche β-Alanin sollte dann in größerer Menge dargestellt werden, um den Gegenstand eingehender Untersuchungen zu bilden.

Ueber die Gewinnung von β-Alanin finden sich in der Literatur folgende Mitteilungen:

I. Die ersten genaueren Angaben über die Darstellung und über die Eigenschaften des β-Alanins rühren von Heintz[1]) und von E. Mulder[2]) her. Beide Forscher haben das β-Alanin durch Einwirkung von Ammoniak auf β-Jodpropionsäure dargestellt:

$$CH_2J—CH_2—CO \cdot OH + NH_3 = HJ + CH_2 \cdot NH_2—CH_2—CO \cdot OH.$$

[1]) Ann. 156, 36.
[2]) Ber. 9, 1903.

W. Heintz kochte zu diesem Zweck die β-Jodpropionsäure mit wässerigem Ammoniak, wobei als Nebenprodukt noch die β-Dilactamidsäure $NH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH)_2$, welche er in Gestalt ihres in Wasser schwer löslichen Silbersalzes charakterisierte, gebildet wurde. Mulder dagegen behandelte die β-Jodpropionsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit der 20fachen Menge gesättigten Ammoniaks und ließ diese Mischung dann einige Wochen stehen; er konnte unter diesen Versuchsbedingungen ein Vorhandensein von β-Dilactamidsäure nicht konstatieren. Auch beim Kochen von β-Jodpropionsäure mit wässerigem Ammoniak, nach der von Heintz angegebenen Methode, gelang es ihm nicht β-Dilactamidsäure nachzuweisen.

II. Eine weitere Darstellungsweise des β-Alanins findet sich in einer Angabe von Engel[1]), nach welcher durch Einwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsäure auf Cyanessigsäure β-Alanin gebildet werden soll:

$$CN-CH_2-CO \cdot OH + 2H_2 = CH_2 \cdot NH_2-CH_2-CO \cdot OH.$$

Diese Art der Herstellung des β-Alanins wird von Wheeler[2]) bestritten, da er nach dieser Methode nur Essigsäure, Ameisensäure und Ammoniak erhielt:

$$CN-CH_2-CO \cdot OH + 2H + 2H_2O =$$
$$NH_3 + CH_3-CO \cdot OH + H-CO \cdot OH.$$

Wheeler ist ferner der Ansicht, daß wenn überhaupt bei obiger Reaktion eine Addition von Wasserstoff stattfände, sich kein β-Alanin sondern Sarkosin bilden müsse.

III. Hoogewerff und van Dorp[3]) beschreiben eine Methode, nach welcher es ihnen gelungen ist, durch zweistündiges Erhitzen auf 50—60° von Succinimid: $\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>\!NH$, mit bromierter 10%iger wässeriger Kalilauge, welche auf 1 Mol. unterbromigsaures Kalium 6 Mol. Kaliumhydroxyd enthielt, das β-Alanin zu erhalten.

IV. Lengfeld und Stieglitz[4]) kochten zur Darstellung des β-Alanins Succinbromimid: $\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-C \cdot NBr \end{matrix}\!\!>\!O$, mit Natriummethylat in verdünnt methylalkoholischer Lösung am Rückflußkühler. Es entstand dabei hauptsächlich der Methylester der Karbomethoxy-β-amido-

---

1) Ber. 8, 1597.
2) Ztschr. f. Chem. 1867, 69.
3) Rec. d. Trav. chim. des Pays-Bas 10, 5.
4) Amer. Chem. J. 15, 215 u. 504.

propionsäure: $CH_3O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot COOCH_3$, welcher alsdann im geschlossenen Rohre mit Salzsäure auf 120—130° erhitzt, unter Abspaltung von Methylalkohol und Kohlensäureanhydrid das Hydrochlorid des β-Alanins: $C_3H_7NO_2 \cdot HCl$, lieferte.

V. Weidel und Roithner[1]) studierten das Verhalten des β-Lactylharnstoffs: $\begin{matrix} CH_2-CO-NH \\ | \quad\quad\quad | \\ CH_2-NH-CO, \end{matrix}$ gegen Salzsäure, wobei dieser Körper in Kohlensäureanhydrid, Ammoniak und β-Alanin zerfiel.

VI. Ferner hat Lewkowitsch[2]) durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf β-Nitropropionsäure: $CH_2 \cdot NO_2-CH_2-CO \cdot OH$, sowie Pechmann[3]) durch Reduktion von β-Nitrosopropionsäure: $CH \cdot N \cdot OH-CH_2-CO \cdot OH$, mit Natriumamalgam in einer Kohlensäureatmosphäre das β-Alanin dargestellt. Pechmann isolierte das β-Analin selbst nicht, sondern führte es nur durch Schütteln des Reaktionsproduktes mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge in Benzolsulfon-β-Alanin: $C_6H_5-SO_2 \cdot NH-CH_2-CH_2-CO \cdot OH$, über.

VII. Wender[4]) endlich erhitzte zur Gewinnung von β-Alanin Acrylsäureäther mit 15% alkoholischem Ammoniak in geschlossenem Rohr auf 110—115°, und erhielt auf diese Weise den Aethylester des β-Alanins, welchen er dann in das β-Alanin überführte. Das so gewonnene β-Alanin schmolz bei 178°.

Auch nach dem Mulder'schen Verfahren stellte Wender das β-Alanin her; aus beiden Verbindungen resultierte dasselbe Kupfersalz.

Von den verschiedenen, im vorstehenden angegebenen Methoden, kommen für die Darstellung des β-Alanins in etwas größerer Menge, unter Berücksichtigung der leichten Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien, sowie der Einfachheit der erforderlichen Manipulationen, nur die von Heintz, Mulder und von Hoogewerff und van Dorp in Betracht. Ich habe daher in erster Linie versucht nach diesen Methoden das β-Alanin zu gewinnen.

Im Anschluß hieran habe ich dann die Angaben von Engel und von Wheeler einer Nachprüfung unterzogen, um zu sehen, ob durch Reduktion der Cyanessigsäure β-Alanin gebildet wird oder nicht. Wenn diese Reduktion sich in einigermaßen glatter Weise vollzogen hätte, wie es nach den Angaben von Engel den Anschein hatte, so würde hierdurch eine weitere einfache Darstellungsmethode des β-Alanins gegeben sein.

---

[1]) Monatshefte XVII, 178.
[2]) J. pr. Chem. 20, 159.
[3]) Ann. 264, 288.
[4]) Gazz. chim. XIX, 437.

1. Darstellung des β-Alanins aus β-Jodpropionsäure nach Mulder.

Um das β-Alanin nach der Angabe von Mulder[1]) zu erhalten, habe ich zuerst nach dem Verfahren von Victor Meyer[2]) β-Jodpropionsäure dargestellt, welche nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser und darauf folgendem Abpressen zwischen Fließpapier nur noch schwach gelbe Farbe zeigte. Da diese Krystalle bei 82° schmolzen, konnten sie direkt zur Darstellung von β-Amidopropionsäure verwandt werden. Ich verfuhr dabei folgendermaßen:

Ein Gewichtsteil β-Jodpropionsäure wurde mit 20 Gewichtsteilen, bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Ammoniaklösung, übergossen. Diese Lösung ließ ich 20 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und dampfte sie dann auf dem Wasserbade ein, um auf diese Weise das Ammoniak möglichst zu verjagen. Darauf nahm ich den Rückstand mit Wasser auf, versetzte diese Lösung mit Bleioxyd und dampfte die Masse unter häufigem Umrühren von neuem auf dem Wasserbade soweit ein, bis sie anfing breiartige Beschaffenheit zu zeigen. Diese letzte Operation wiederholte ich so lange, bis kein Ammoniakgeruch mehr auftrat und ein Teil des Bleioxyds unverändert blieb. Ich filtrierte sodann, zog das Residium mit Wasser aus, leitete in das Filtrat Schwefelwasserstoff ein, filtrierte von dem Bleisulfid ab und dampfte die so erhaltene Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein, bis sie anfing dickflüssig zu werden. Darauf stellte ich dieselbe in einen Exsiccator, worauf das Reaktionsprodukt allmählich zu einem krystallinischen Kuchen erstarrte. Diesen Kuchen zerkleinerte ich und saugte die noch anhaftende Flüssigkeit ab. Die so erhaltenen Krystalle rührte ich mit 96%igem Alkohol an, um sie nochmals abzusaugen und schließlich noch mit Alkohol nachzuwaschen. Da das β-Alanin in hochprozentigem kalten Alkohol so gut wie unlöslich ist, hoffte ich auf diese Weise die noch etwa vorhandenen Beimengungen zu entfernen.

Das von den β-Alaninkrystallen abgesaugte Filtrat ließ ich nun abermals längere Zeit im Exsiccator stehen; es schieden sich dann wieder Krystalle aus, welche ich in derselben Weise wie die zuerst erhaltenen behandelte. Nachdem sich aus dem schließlich so erhaltenen Filtrate keine Krystalle mehr ausscheiden wollten, hob ich letzteres auf, um dasselbe später auf etwa darin vorhandene β-Dilactamidsäure zu prüfen.

Die zwischen Fließpapier getrockneten β-Alaninkrystalle hatten ein Gewicht von rund 5½ g bei 20 g angewandter β-Jodpropionsäure; sie schmolzen bei 191°.

[1]) Ber. 9, 1902.
[2]) Ber. 21, 24.

Um die β-Amidopropionsäure noch weiter zu reinigen, löste ich die Krystalle in wenig Wasser und setzte zu dieser Lösung etwas Alkohol und darauf Aceton zu, bis sie sich anfing zu trüben; nach längerem Stehen im Eisschranke hatten sich gut ausgebildete säulenförmige Krystalle abgeschieden, welche ich abfiltrierte, zwischen Fließpapier preßte und trocknete. Um noch mehr Krystalle zu erhalten, versetzte ich das Filtrat abermals mit Aceton bis zur eintretenden Trübung, filtrierte die nach einiger Zeit erhaltenen Krystalle wieder ab und verfuhr in dieser Weise bis ich keine Krystallausscheidung mehr erhielt. Die Ausbeute der so erhaltenen Krystalle betrug etwa 5 g β-Alanin = 56 % der Theorie. Die erhaltenen Krystalle schmolzen bei 195—196° unter Aufschäumen.

0,2524 g der gepulverten Substanz verloren bei 100° getrocknet nicht an Gewicht und lieferten bei der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmung eine Menge Ammoniak, welche 29 ccm einer $^n/_{10}$ Salzsäure neutralisierte. Dies entspricht einem Gehalte von 16,03 % Stickstoff.

Berechnet 15,73 % Stickstoff.

Da Heintz β-Dilactamidsäure als Nebenprodukt bei der Darstellung des β-Alanins durch Kochen von β-Jodpropionsäure mit Ammoniak nachgewiesen hatte, während Mulder dieselbe nicht erhalten konnte, untersuchte ich die Mutterlauge, aus welcher sich keine β-Alaninkrystalle mehr ausscheiden wollten, auf diese Säure. Zu diesem Zwecke verfuhr ich in einer ähnlichen Weise, wie bei dem nach Heintz erhaltenen Reaktionsprodukte (s. S. 595), ohne daß es mir jedoch gelang, die Gegenwart der Dilactamidsäure einwandsfrei zum Nachweis zu bringen. Immerhin glaube ich nach dem Verhalten dieser Mutterlaugen gegen Silbernitrat annehmen zu sollen, daß auch bei der Darstellung des β-Alanins nach Mulder geringe Mengen von Dilaktamidsäure gebildet werden, jedoch in weit kleineren Quantitäten, als dies nach dem Verfahren von Heintz der Fall ist.

II. Darstellung des β-Alanins aus β-Jodpropionsäure nach Heintz.

Um zu erfahren, ob sich nach der von Heintz[1]) angegebenen Methode β Dilactamidsäure neben β-Alanin bildet, kochte ich 10 g β-Jodpropionsäure 12 Stunden lang am Rückflußkühler mit einer wässerigen Ammoniaklösung, in welche ich andauernd einen Ammoniakstrom einleitete. Das so erhaltene Produkt erhitzte ich auf dem Wasserbade, bis kein Ammoniak mehr entwich und behandelte es darauf, wie bereits bei der Beschreibung der Mulder'schen Methode angegeben worden ist, mit Bleioxyd. Um auch die letzten Spuren von

[1]) Ann. 156, 36.

Jod zu entfernen, versetzte ich die so erhaltene Lösung mit ganz wenig feuchtem Silberoxyd, filtrierte, entfernte das gelöste Blei und Silber als Schwefelblei resp. Schwefelsilber mittels Schwefelwasserstoff und nochmaliger Filtration und dampfte das so erhaltene Filtrat auf dem Wasserbade bis auf einen sehr kleinen Rest ein, welchen ich in einen Exsiccator stellte. Die Lösung dunstete allmählich zu einem sirupartigen Liquidum ein, welches aber nicht krystallisieren wollte. Um auch hier etwa sich gebildet habende β-Dilactamidsäure nachzuweisen, löste ich die Masse in Wasser, versetzte die Lösung mit Ammoniak bis sie schwach alkalisch reagierte, und fügte darauf Silbernitratlösung hinzu. Es schied sich in geringer Menge ein braunschwarzer amorpher Niederschlag aus, welchen ich durch Filtration von der Flüssigkeit trennte. Beim Stehen im Eisschranke blieb das Filtrat klar und schied sich nichts aus. Auf Zusatz von Alkohol entstand eine Trübung, welche sich beim Stehen im Eisschranke in Gestalt winzig kleiner Krystallwärzchen an den Wandungen des Gefäßes ausschied. Die Krystallwärzchen sammelte ich und wusch sie zuerst mit der Mutterlauge und darauf mit Alkohol nach. Behufs weiterer Reinigung löste ich dieselben in verdünnter Salpetersäure, filtrierte von einem kleinen ungelöst bleibenden Teil ab, versetzte das Filtrat mit Ammoniak bis es neutrale Reaktion zeigte, und fügte schließlich noch etwas Silbernitratlösung hinzu. Beim darauffolgenden Zufügen von Alkohol entstand sofort ein krystallinischer weißer Niederschlag, welcher sich beim Stehen im Eisschranke rasch zu Boden setzte. Ich filtrierte und wusch den Niederschlag mit Alkohol nach: er schmolz bei 171°.

0,2234 g büßten beim Trocknen bei 100° 0,0118 g an Gewicht ein, entsprechend einem Gehalte von 1½ Molekülen Krystallwasser, welchen Krystallwassergehalt auch Heintz für das β-dilactamidsalpetersaure Silber angibt.

0,2116 g der krystallwasserfreien Substanz ergaben 0,1388 g AgCl = 49,33 % Ag.

Berechnet für das β-dilactamidsalpetersaure Silber $Ag_2C_6H_9NO_2 \cdot HNO_3$ 49,32 % Ag.

Aus diesen Daten geht hervor, daß sich bei der Darstellung des β-Alanins nach dem Heintz'schen Verfahren tatsächlich β-Dilactamidsäure bildet.

Zur Mutterlauge des β-dilactamidsalpetersauren Silbers fügte ich noch etwas Silbernitrat und darauf Alkohol, wodurch wieder eine Trübung eintrat und sich von neuem beim Stehen im Eisschranke Krystallwärzchen an den Wandungen des Gefäßes ausschieden. Auf weiterem Zusatz von Silbernitrat und Alkohol entstand dann keine Trübung oder Ausscheidung mehr. Die zuletzt auf diese Weise er-

haltenen Krystalle sammelte ich, löste sie in verdünnter Salpetersäure, neutralisierte die Lösung mit Ammoniak und versetzte sie darauf mit Silbernitratlösung und Alkohol. Auf Zusatz des letzteren entstand ein weißer Niederschlag, welcher bei 169° schmolz.

0,1874 g desselben verloren bei 100° getrocknet 0,0034 g an Gewicht. Die Analyse ergab 0,1124 g AgCl = 45,98% Ag.

Berechnet für β-dilactamidsalpetersaures Silber $Ag_2C_6H_9NO_2 \cdot HNO_3$ 49,32% Ag und für β-alaninsalpetersaures Silber $AgC_3H_6NO_2 \cdot HNO_3$ 41,70% Ag.

Es dürfte sich hier also wohl um ein Gemisch von β-dilactamidsalpetersaurem Silber und β-alaninsalpetersaurem Silber gehandelt haben, wie es in gleicher Zusammensetzung auch von Heintz beobachtet worden ist.

Um das unter diesen Bedingungen, und zwar als Hauptprodukt gebildete β-Alanin nachzuweisen, versetzte ich die Mutterlauge des β-dilactamidsauren Silbers mit Salzsäure, um das Silber zu entfernen. Das Filtrat dampfte ich zur Trockne ein und zog es mit absolutem Alkohol aus. Die alkoholische Lösung versetzte ich mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure, worauf sich Platinsalmiak ausschied. Diesen filtrierte ich ab, und dunstete das Filtrat dann bei sehr gelinder Wärme ein. Den dann verbleibenden Rückstand behandelte ich mit Alkohol, um auch die letzten Spuren von Platinsalmiak zu entfernen, ließ darauf das Filtrat an freier Luft ohne Erwärmung verdunsten und krystallisierte den Rückstand schließlich aus Wasser um. Aus diesem schieden sich nun neben dem typischen, in Nadeln krystallisierenden Platinsalz des β-Alanins auch kleine gut ausgebildete Plättchen aus.

Da ich die Zusammensetzung dieser Plättchen erfahren wollte, sammelte ich die Krystalle und versuchte darauf zuerst die Plättchen auf mechanischem Wege von den daran haftenden Nadeln zu trennen, was mir aber nicht vollständig gelang. Da die Plättchen sich jedoch in 90%igem Alkohol schwerer löslich als die Nädelchen erwiesen, suchte ich die Trennung durch Behandeln des Krystallgemisches mit 90%igem Alkohol bei mäßiger Wärme zu bewerkstelligen. Nachdem sich die Nadeln vollständig in dem Alkohol gelöst hatten, trennte ich die zum Teil noch ungelöst gebliebenen Plättchen von der Lösung und löste dieselben in wenig Wasser, welchem ich noch etwas Platinchloridchlorwasserstoffsäure zusetzte. Aus dieser Lösung resultierte jetzt das typische Platinsalz des β-Alanins in Gestalt feiner Nadeln, welche bei 210° schmolzen.

Es scheint das Platinsalz des β-Alanins demnach in zwei Formen krystallisieren zu können.

Aus der von den Plättchen getrennten alkoholischen Lösung, in welcher sich hauptsächlich die Nadeln gelöst befanden, krystallisierte beim Verdunsten ebenfalls ausschließlich das Platinsalz des β-Alanins aus. Ich krystallisierte dasselbe nochmals aus Wasser um und erhielt so wieder die typischen Nadeln, welche bei 210° schmolzen.

Um nun zu erfahren, wieviel β-Alanin sich aus der β-Jodpropionsäure nach der Methode von Heintz bildet, kochte ich 20 g derselben 10 Stunden lang mit Ammoniak, indem ich das entweichende Ammoniak durch Einleiten eines steten Ammoniakstromes ergänzte. Die erhaltene Lösung erwärmte ich auf dem Wasserbade bis kein Ammoniak mehr entwich und behandelte sie darauf in der früher schon beschriebenen Weise, zuerst mit Bleioxyd und darauf mit feuchtem Silberoxyd. Die Ausbeute an β-Alanin vom Schmelzpunkt 190° betrug 2,2 g, von ganz reinem, bei 196° schmelzenden β-Alanin nur 1,6 g = 17% der Theorie.

Um zu erfahren, ob sich die β-Dilactamidsäure auch beim Erhitzen der β-Jodpropionsäure mit wässeriger Ammoniaklösung im geschlossenen Rohre bildet, schloß ich je 2 g β-Jodpropionsäure mit 3 ccm 25%igem Ammoniak in ein Rohr ein und erhitzte das Gemisch 12 Stunden lang im kochenden Wasserbade. Die so erhaltene Flüssigkeit behandelte ich dann wie das durch Kochen von β-Jodpropionsäure mit Ammoniak erhaltene Produkt. Auch hier erhielt ich zunächst nur eine sirupöse Masse, welche nicht krystallisieren wollte, welche jedoch, ebenso wie das nach Heintz erhaltene Reaktionsprodukt, nach dem Impfen mit einem Alaninkrystall, krystallisiertes β-Alanin lieferte.

Bei letzterem Verfahren der Alanindarstellung scheint sich, ebenso wie bei der Mulder'schen Methode, β-Dilactamidsäure entweder gar nicht, oder doch nur in sehr geringer Menge zu bilden.

III. Darstellung des β-Alanins nach Hoogewerff und van Dorp.

Hoogewerff und van Dorp[1]) gingen bei der Darstellung des β-Alanins vom Succinimid aus. 1 Mol. dieser Verbindung lösten sie zu diesem Zwecke in einer wässerigen Flüssigkeit auf, welche auf 6 Moleküle Kalihydrat 1 Molekül unterbromigsaures Kalium enthielt. Die Kalilauge enthielt 10% reines Kalihydrat.

Bei der Wiederholung dieser Versuche wendete ich auf 50,3 g Kalihydrat (90% reines KOH enthaltend) in Wasser zu 503 g Flüssigkeit gelöst, 16,10 g Brom an, welches ich in kleinen Portionen mittelst eines kleinen Scheidetrichters der auf etwa 0° abgekühlten Kalilauge zufügte. Nachdem sich alles Brom gelöst hatte, ließ ich die Flüssigkeit noch einige Zeit bei niederer Temperatur stehen und setzte ihr

[1]) Rec. des Trav. chim. d. Pays-Bas 10, 5.

darauf 10 g Succinimid zu. Nachdem sich auch letzteres gelöst hatte, erwärmte ich die Mischung anfangs auf 50° und steigerte die Temperatur dann allmählich bis auf 58°. Diese Temperatur wurde während 2 Stunden beibehalten; die ganze Erwärmung nahm etwa 3 Stunden in Anspruch. Zuerst sah die Lösung gelb aus, doch wurde sie schon bei 40° farblos. Nach dem Erwärmen säuerte ich die Flüssigkeit mit Salzsäure an und dampfte sie auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Das trockene Produkt zerrieb ich und zog es dann ohne zu Erwärmen mit 96%igem Alkohol aus.

Bis dahin folgte ich der Methode von Hoogewerff und van Dorp, schlug dann aber zur Isolierung des gebildeten Alanins einen Weg ein, welcher schneller und bequemer zum erwünschten Ziele führte. Zuerst destillierte ich den Alkohol bis auf ein kleines Volumen ab, und ließ die Lösung darauf erkalten. In einzelnen Fällen krystallisierte aus der gelblich gefärbten Flüssigkeit noch etwas Chlorkalium aus, welches ich durch Filtration entfernte. Den Destillationsrückstand erhitzte ich dann noch so lange auf dem Wasserbade, bis derselbe keinen Alkohol mehr enthielt und versetzte ihn darauf noch stets erwärmend unter fortwährendem Umrühren mit Bleioxyd, bis keine Ammoniakdämpfe mehr entwichen und ein Ueberschuß von Bleioxyd zu konstatieren war. Darauf filtrierte ich und wusch mit heißem Wasser nach. Das Filtrat versetzte ich mit einer geringen Menge feuchten Silberoxyds, um auch die letzten Spuren von Chlor zu entfernen. Da sich in konzentrierter Lösung leicht etwas β-Alaninsilber neben dem Chlorsilber ausscheidet, nahm ich die Fällung des Chlors in stark verdünnter Lösung vor. Das von Blei und Silber durch Schwefelwasserstoff befreite Filtrat dampfte ich auf dem Wasserbade schließlich soweit ein, bis sich eine dünne Haut an der Oberfläche bildete. Beim Erkalten erstarrte dann die Lösung zu einem krystallinischen Kuchen; ließ ich jedoch aus einer mehr verdünnten Lösung auskrystallisieren, so erhielt ich das β-Alanin direkt in großen bis 1 cm langen gut ausgebildeten Krystallen.

Aus der Mutterlauge schieden sich noch mehr Krystalle aus; zuletzt blieb nur ein kleiner Rückstand übrig, aus welchem sich keine Krystalle mehr ausscheiden wollten.

Die erhaltenen Krystalle schmolzen bei 195—196°, welcher Schmelzpunkt mit dem von Hoogewerff und van Dorp gefundenen übereinstimmt.

Schneller erhält man das β-Alanin, wenn man die Lösung bis fast zur Sirupkonsistenz auf dem Wasserbade eindampft und alsdann unter Umrühren Alkohol hinzufügt. Die dickflüssige Masse geht dann allmählich in ein weißes, feinkrystallinisches Pulver über. Das so erhaltene Produkt schmilzt auch bei 195—196°.

Die Analyse des β-Alanins ergab folgende Resultate:

I. 0,1895 g gaben bei der Ausführung einer Stickstoffbestimmung nach der Kjeldahl'schen Methode, eine Menge Ammoniak, welche 21,3 ccm $^n/_{10}$ HCl neutralisierte = 15,73% N.

II. 0,1930 g gaben 0,2846 g Kohlensäure und 0,1341 g Wasser. Es ergibt sich demnach folgende Zusammensetzung:

Berechnet für $C_3H_7NO_2$:	Gefunden: I.	II.
C 40,45	—	40,22%
H 7,87	—	7,73 „
N 15,73	15,73%	—

Bei 30 g angewandtem Succinimid betrug die Ausbeute etwa 16,5 g reines β-Alanin, entsprechend 61% der Theorie.

IV. Darstellung des β-Alanins aus β-Jodpropionsäure und kohlensaurem Ammon.

Nencki[1]) gibt eine Darstellungsweise von Glykokoll aus Chloressigsäure und kohlensaurem Ammon an. Auf ähnliche Weise versuchte ich aus β-Jodpropionsäure und kohlensaurem Ammon β-Alanin zu erhalten. Zu diesem Zwecke verfuhr ich folgendermaßen:

Je 3 g β-Jodpropionsäure erhitzte ich mit 9 g gepulvertem kohlensaurem Ammon 3 Stunden lang in einer Druckflasche auf etwa 100°. Das erhaltene Produkt nahm ich mit Wasser auf und erhitzte es, behufs Entfernung des Ammoniaks, auf dem Wasserbade. Zur Entfernung des Jods, sowie der letzten Reste des Ammoniaks dampfte ich die Lösung des öfteren mit Bleioxyd auf dem Wasserbade ein. Nachdem sich kein Jodblei mehr bildete und auch kein Geruch nach Ammoniak mehr zu verspüren war, filtrierte ich, wusch mit heißem Wasser nach, fällte im Filtrate das Blei mittelst Schwefelwasserstoff aus, filtrierte abermals, verjagte im Filtrate den Schwefelwasserstoff, dampfte etwas ein und versetzte die so gewonnene Flüssigkeit, behufs Entfernung der letzten Spuren Jod, mit einer kleinen Menge feuchten Silberoxyds. Aus der vom Silber befreiten und zum Sirup eingedampften Flüssigkeit wollten sich jedoch auch nach langem Stehen keine Krystalle ausscheiden. Um das etwa doch vorhandene β-Alanin nachzuweisen, stellte ich daher das in sehr charakteristischen Nadeln krystallisierende Platinsalz desselben dar. Hierbei schied sich zunächst etwas Platinsalmiak, welcher jedoch von dem Alaninplatinchlorid durch wiederholte Behandlung mit Alkohol, worin das letztere löslich ist, getrennt werden konnte. Auf diese Weise erhielt ich das reine Platin-

[1]) Ber. 16, 2827.

salz des β-Alanins, und zwar aus 3 g angewandter β-Jodpropionsäure etwa 0,35 g. Fp. 209—210°.

0,1670 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0006 g an Gewicht. Die Analyse ergab 0,0554 g Pt = 33,29%.

Berechnet für β-Alaninplatinchlorid 33,16% Pt.

Es wird also auch nach dieser Methode β-Alanin, wenn auch nur in bescheidenem Umfange, gebildet.

V. Darstellung des β-Alanins aus Cyanessigsäure durch Reduktion mit Zink und Schwefelsäure.

Bereits früher hatte Engel[1]) versucht, das β-Alanin aus Cyanessigsäure durch Reduktion mit Zink und verdünnter Schwefelsäure herzustellen, und zwar mit Erfolg. Leider konnte ich keine nähere Angabe über die Ausführung dieses Versuches in der Literatur vorfinden, was um so bedauerlicher ist, als Wheeler[2]) die Möglichkeit einer Darstellung des β-Alanins auf diesem Wege bestreitet, da er hierbei nur Essigsäure, Ameisensäure und Ammoniak erhielt.

Zur Prüfung dieser widersprechenden Angaben löste ich je 2 g Cyanessigsäure in 20 g Wasser, fügte 10 g angeätztes Zink und ferner in kleinen Portionen verdünnte Schwefelsäure zu, bis das Zink sich fast vollständig gelöst hatte. Darauf filtrierte ich. Die Hälfte der so gewonnenen Flüssigkeiten dampfte ich auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volum ein und behandelte den Rückstand wiederholt mit Alkohol. Die alkoholischen Auszüge wurden hierauf verdunstet und der Rückstand von neuem, zur Entfernung der letzten Reste des Zinksulfats, mit Alkohol extrahiert. Der nach abermaligem Verdunsten verbleibende Rückstand wurde alsdann durch Behandeln mit Aether von unveränderter Cyanessigsäure befreit und schließlich in ein Platindoppelsalz übergeführt. Hierbei erfolgte zunächst eine Abscheidung von Platinsalmiak. Aus der Mutterlauge hiervon konnte nach wiederholter Behandlung mit Alkohol und schließlichem Umkrystallisieren aus Wasser β-Alaninplatinchlorid in den typischen, fein nadelförmigen Krystallen vom Schmp. 210—211° erhalten werden.

Die geringe Ausbeute an Alanin einesteils und das Vorhandensein von Ammoniak anderenteils lehrte, daß die Reduktion der Cyanessigsäure unter obigen Bedingungen keineswegs glatt verlaufen sein konnte.

Da die Bildung von Ammoniak im Einklang steht mit den Beobachtungen, welche Wheeler bei der Reduktion der Cyanessigsäure machte, unterwarf ich einen Teil des ursprünglichen Reaktions-

[1]) Ber. 8, 1597, Ref. v. Henninger.

[2]) Ztschr. f. Chem. 1867, 69.

produktes der Destillation mit Wasserdämpfen, um die nach Wheeler gebildeten flüchtigen Säuren, Essigsäure und Ameisensäure, zu isolieren.

Das übergehende Destillat besaß in der Tat schwach saure Reaktion und lieferte, nach der Sättigung mit Bleikarbonat und darauffolgendes Verdampfen, ein Bleisalz, welches wohl aus einem Gemisch von Bleiacetat und Bleiformiat bestehen konnte. Ich habe letzteres nicht weiter untersucht, da für mich nur die Konstatierung der Bildung von β-Alanin von Interesse war.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß sich bei der Reduktion von Cyanessigsäure mittels Zink und verdünnter Schwefelsäure außer β-Alanin auch noch Ammoniak und mit Wasserdämpfen flüchtige Säuren bilden, sodaß die Reaktion zum Teil nach der von Engel und zum Teil auch nach der von Wheeler angegebenen Gleichung verlaufen dürfte. Sarkosin, dessen Entstehung unter diesen Bedingungen an sich sehr unwahrscheinlich ist, bildet sich nicht, da ich sonst neben dem β-Alaninplatinchlorid noch das ebenfalls in Alkohol lösliche Sarkosinplatinchlorid hätte erhalten müssen.

VI. Darstellung des β-Alanins durch Reduktion von Cyanessigsäure mittels metallischen Natriums in alkoholischer Lösung.

Da es mir nicht gelungen war, die Cyanessigsäure in etwas größerer Menge durch den sich aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelnden Wasserstoff in β-Alanin überzuführen, versuchte ich solches noch auf folgende Art:

Je 1 g Cyanessigsäure löste ich in 50 g absoluten Alkohol, brachte die Lösung auf dem Wasserbade zum Sieden und fügte nun nach und nach 6 g metallisches Natrium in kleinen Stückchen durch den Liebig'schen Kühler hinzu. Nachdem sich alles Natrium gelöst hatte, säuerte ich das erhaltene Produkt mit Salzsäure an, dampfte die Lösung auf dem Wasserbade bis zur Trockne ein, zerrieb den Rückstand und zog ihn mit 96%igem Alkohol aus. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde der Rückstand von neuem mit Alkohol extrahiert und die erzielte Lösung hierauf abermals verdunstet. Zum Nachweis des etwa gebildeten β-Alanins führte ich das auf diese Weise erhaltene Reaktionsprodukt in ein Platindoppelsalz über.

Beim Erwärmen der wässerigen Lösung desselben auf dem Wasserbade schieden sich zunächst schwarzbraune flockige Massen aus, welche ich abfiltrierte, um das Filtrat alsdann langsam im Exsiccator verdunsten zu lassen. Eine kleine Menge ausgeschiedenen Platinsalmiaks filtrierte ich ab. Beim weiteren Verdunsten schieden sich schließlich feine gelbe Nadeln des Platinsalzes des β-Alanins aus.

Das so erhaltene Platinsalz, welches ich noch durch Umkrystallisieren reinigte, schmolz bei 210—211°.

0,1982 g bei 100° getrocknet, verloren nicht an Gewicht.
Die Analyse ergab 0,0656 g Pt = 33,09%.
Berechnet für β-Alaninplatinchlorid 33,16% Pt.

Obgleich nach diesem Verfahren, bei Anwendung einer gleich großen Menge Cyanessigsäure, sich mehr β-Alanin bildet als nach der Engel'schen Methode, so ist doch die Ausbeute an β-Alaninplatinchlorid immer noch sehr gering; sie betrug bei 4 g angewandter Cyanessigsäure noch nicht ganz 0,3 g dieses Salzes. Auch hier scheint demnach, ebenso wie bei der Reduktion der Cyanessigsäure mittels Zink und verdünnter Schwefelsäure, nur eine kleine Menge der Cyanessigsäure durch Addition von Wasserstoff in β-Alanin übergeführt zu werden.

VII. Versuch der Darstellung des β-Alanins aus Phthalimidkalium und β-Jodpropionsäureäthylester.

Goedeckemeyer[1]), sowie Gabriel und Kroseberg[2]) haben aus Phthalimidkalium und Chloressigester Phthalylglykokoll dargestellt und aus diesem das Chlorhydrat des Glykokolls. In gleicher Weise hoffte ich aus β-Jodpropionsäureäthylester und Phthalimidkalium das Chlorhydrat des β-Alanins zu gewinnen.

Den β-Jodpropionsäureäthylester stellte ich mir zu diesem Zwecke nach dem von Wolff[3]) angegebenen Verfahren her, indem ich je 5 g β-Jodpropionsäure mit 2,3 g Alkohol und 2,4 g Schwefelsäure eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmte. Darauf erhitzte ich äquimolekulare Mengen Phthalimidkalium (9,3 g) und β-Jodpropionsäureäther (11,5 g) zwei Stunden lang im Paraffinbade auf 200°. Das auf diese Weise erhaltene Produkt, welchem ein an Isonitril erinnernder Geruch anhaftete, löste ich in heißem Chloroform auf. Beim langsamen Erkalten der Lösung schieden sich feine Nadeln aus, welche bei 232 bis 233° schmolzen. Dieselben bestanden aus Phthalimid, welches in derselben Form aus Chloroform krystallisiert und bei 233° schmelzen soll. Es bildet sich hier also nicht, wie ich erwartete, der Phthalyl-β-amidopropionsäureäthylester, sondern es wird aus dem Phthalimidkalium, unter Austritt des Kaliums, Phthalimid gebildet, ohne daß eine Anlagerung einer Atomgruppe stattfindet.

[1]) Ber. 21, 2688.
[2]) Ber. 22, 426.
[3]) Ann. 216, 128.

Resumé der verschiedenen Darstellungsmethoden des β-Alanins.

Die Mulder'sche Methode ergibt zwar eine ziemlich gute Ausbeute an β-Alanin, hat aber den Nachteil, daß die β-Amidopropionsäure aus der schließlich erhaltenen sirupartigen Flüssigkeit nur langsam auskrystallisiert. Auch ist die lange Dauer der Einwirkung des Ammoniaks auf die β-Jodpropionsäure einer schnellen Bereitung des β-Alanins hinderlich. Die Heintz'sche Methode führt zwar rascher zum Ziele, jedoch ist die Ausbeute an reinem β-Alanin nur klein.

Die beiden Darstellungsmethoden des β-Alanins aus Cyanessigsäure haben für die Praxis keinerlei Bedeutung, da die Mengen des in beiden Fällen gebildeten β-Alanins zu klein sind und dasselbe erst auf Umwegen aus dem sirupartigen Produkt zu erhalten ist. Dasselbe gilt von der Darstellungsweise des β-Alanins aus β-Jodpropionsäure und kohlensaurem Ammon. Die Ausbeute ist hier zwar etwas größer, jedoch könnte man auch in diesem Falle die kleinen Mengen β Alanin nur durch Darstellung eines seiner Salze, z. B. des Platinsalzes, und darauffolgende Zersetzung desselben gewinnen.

Die Hoogewerff und van Dorp'sche Methode dürfte für die Herstellung des β-Alanins hauptsächlich in Betracht kommen, da sie die wenigste Zeit in Anspruch nimmt, und das auf diese Weise gewonnene β-Alanin sofort in reinem Zustande erhalten wird.

Eigenschaften des β-Alanins.

Das β-Alanin ist eine bei 196°[1]) schmelzende Verbindung, welche in wässeriger Lösung schwach sauer, in verdünnt alkoholischer Lösung neutral reagiert. Es fungiert sowohl als Säure, wie auch als Basis, indem es vermöge der Karboxylgruppe die Fähigkeit besitzt, sich mit Basen zu Salzen zu verbinden, vermöge der Amidogruppe sich aber auch mit Säuren zu Salzen vereinigen kann. Aus wässeriger Lösung krystallisiert es gut in farblosen, durchsichtigen schief rhombischen Prismen; die gleichzeitige Anwesenheit anderer Körper in der Lösung wirkt stark hemmend auf die Krystallisation ein.

[1]) Ueber den Schmelzpunkt des β-Alanins liegen sehr verschiedene Angaben in der Literatur vor. Nach Mulder schmilzt dasselbe bei 180, bez. 190°, nach Heintz fängt es bei 170° an sich zu bräunen, also in den Zustand beginnender Schmelzung zu treten, um hierauf sehr langsam zu sublimieren. Nach Kwisda (Monatsh. f. Chem. 12, 422) soll β-Alanin bei 220° noch nicht schmelzen. Hoogewerff und van Dorp, sowie Weidel und Roithner fanden den Schmelzpunkt des β-Alanins bei 196°, Wender bei 178°.

In verdünntem Aethylalkohol ist das β-Alanin schwer löslich, in absolutem Aethylalkohol fast unlöslich; es ist schwer löslich auch in Methylalkohol, unlöslich in Aether, sowie Aceton. Der Geschmack des β-Alanins ist schwach süßlich.

In seinen Reaktionen ist das β-Alanin dem wesentlich schwerer löslichen α-Alanin sehr ähnlich.

Ueber die Zersetzung, welche das β-Alanin beim Schmelzen erfährt, liegen verschiedene Angaben vor. Nach Mulder[1]) soll sich das β-Alanin beim Schmelzen in Acrylsäure und Ammoniak im Sinne folgender Gleichung zersetzen:

$$NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH = CH_2 : CH \cdot COOH + NH_3.$$

Nach Heintz fängt das β-Alanin bei 170° an sich zu bräunen und subliniert hierauf äußerst langsam in Gestalt von federbartartig auf größeren Nadeln parallel aufsitzenden farblosen Nädelchen. Um mich über das Verhalten des β-Alanins beim Erhitzen zu informieren, führte ich folgende Versuche aus:

Ich erhitzte zunächst 2 g β-Alanin eine Viertelstunde lang im Schwefelsäurebade auf 196°. Eine Entwickelung von Kohlensäure fand hierbei nicht statt; die entweichenden Gase leitete ich in Wasser, welches hierdurch eine alkalische Reaktion annahm und mit etwas Salzsäure und Platinchloridchlorwasserstoffsäure versetzt, Platinsalmiak lieferte.

Den gelb gefärbten, bei 196° nicht flüchtigen Teil, welcher stark nach Acrylsäure roch, erhitzte ich jetzt auf freier Flamme; hierbei trat von neuem Ammoniakentwickelung auf. Das Erhitzen wurde fortgesetzt, bis keine alkalisch reagierenden Dämpfe mehr entwichen, vielmehr dieselben saure Reaktion zeigten. Darauf leitete ich sie von neuem in Wasser. Nach beendetem Erhitzen behandelte ich dieses Destillat unter Erwärmen mit Bleikarbonat, filtrierte und ließ das Filtrat allmählich verdunsten. Auf diese Weise erhielt ich schließlich eine sirupartige Masse, aber keine Krystallausscheidung des Bleisalzes der Acrylsäure.

Ich erhitzte darauf 1 g β-Alanin auf 215° bis kein Aufschäumen der Masse mehr stattfand und dieselbe vom flüssigen in den festen Aggregatzustand übergegangen war, was etwa nach viertelstündigem Erhitzen der Fall war. Die entweichenden Dämpfe leitete ich in Wasser, welches ich nach beendeter Operation mit verdünnter Schwefelsäure ansäuerte. Zu dieser Mischung fügte ich dann den zuvor in verdünnter Schwefelsäure gelösten, bei 215° nicht flüchtigen Teil hinzu. Die erhaltene Flüssigkeit destillierte ich unter häufiger Erneuerung

[1]) Ber. 9, 1903.

des verdampfenden Wassers, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte. Dieses so erhaltene Destillat erwärmte ich mit Bleikarbonat, filtrierte und ließ das Filtrat im Vakuumexsiccator verdunsten. Ich erhielt auf diese Weise eine seideglänzende Krystallausscheidung, welche die typischen Merkmale des von Claus[1]) beschriebenen acrylsauren Bleies zeigte. 1 g β-Alanin in der gleichen Weise nochmals behandelt ergab ein gleiches Resultat.

Den nicht überdestillierten Teil versetzte ich, zur Identifizierung von anderweitigen Zersetzungsprodukten, mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure. Es schieden sich neben etwas Platinsalmiak, kleine Drusen aus, welche ich behufs Entfernung des Platinsalmiaks, in Alkohol löste. Den Alkohol ließ ich bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten und krystallisierte den Rückstand noch einmal aus Wasser um. Es schied sich aus diesem β-Alaninplatinchlorid aus, welches bei 211° schmolz.

0,1490 g der getrockneten Substanz gaben 0,0492 g Pt = 33,02%.
Berechnet für β-Alaninplatinchlorid 33,16%.

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß die Zersetzung des β-Alanins beim Schmelzen im Sinne der von Mulder aufgestellten Gleichung, wonach es in Acrylsäure und Ammoniak gespalten wird, verläuft.

Ob das aus dem Destillationsrückstande in obiger Weise isolierte β-Alanin als solches in demselben enthalten, oder vielleicht erst durch Umwandlung eines β-Alaninanhydrids zurückgebildet war, mag dahingestellt bleiben. Auf die Bildung eines β-Alaninanhydrids scheinen folgende Beobachtungen hinzuweisen.

Als ich zwei Proben von je 1 g β-Alanin auf 210° und 220° erhitzte, und die bei diesen Temperaturen nicht flüchtigen Teile mit Wasser behandelte, erwiesen sich dieselben nur teilweise löslich. Die in Wasser unlöslichen Teile lösten sich dagegen in verdünnter Salzsäure. Sowohl die in Wasser löslichen Teile, wie auch die in Salzsäure gelösten, gaben beim Zufügen einer stark salzsauren Goldchloridchlorwasserstoffsäurelösung feinkrystallinische Niederschläge. Das Goldsalz, welches aus dem in Wasser löslichen Teil des auf 230° erhitzten β-Alanins dargestellt war, schmolz bei 175—176°, es enthielt 30,33% Au; das Goldsalz des in Wasser unlöslichen Teils schmolz bei 186—187° und enthielt 34,35% Au. Das Goldsalz des in Wasser löslichen Teils des auf 210° erhitzten β-Alanins schmolz bei 184—186°; das Goldsalz des in Wasser unlöslichen Teils schmolz bei 188—189° und enthielt 36,76% Au.

[1]) Ann. Supplem. II, 128.

Ein Goldsalz eines β-Alaninanhydrids von der Formel $C_6H_{12}N_2O_3HCl + AuCl_3$ verlangt 39,40% Au, ein solches von der Formel $C_6H_{10}N_2O_2HCl + AuCl_3$ 40,87% Au und ein solches von der Formel $(C_6H_{10}N_2O_2)_2HCl + AuCl_3$ 31,41% Au.

Es wäre also die Möglichkeit gegeben, daß einer dieser Körper hier vorgelegen hat, besonders da das Sarkosin und das Glykokoll beim Erhitzen auch zum Teil in Anhydride übergeführt werden. Das Sarkosin erleidet beim Erhitzen teilweise eine Spaltung in Kohlensäure und Dimethylamin, teilweise geht es, unter Abspaltung von Wasser, in Sarkosinanhydrid über. Dieses letztere liefert ein Goldsalz von der Formel $(C_6H_{10}N_2O_2)_2HCl \cdot AuCl_3 + 2H_2O$.

Salze des β-Alanins.

Von den Salzen und Estern des β-Alanins sind bisher dargestellt worden:

Das Kupfersalz $(C_3H_6O_2N)_2Cu + 6H_2O$ durch Heintz[1]) und Wender[2]). Das schwefelsaure Salz $(C_3H_7NO_2)_2H_2SO_4$ Fp. 150° — das chlorwasserstoffsaure Salz $C_3H_7NO_2 \cdot HCl$ Fp. 122,5° — das Chlorhydrat des Aethylesters $C_5H_{11}NO \cdot HCl$ Fp. 65,5°, sowie das Chlorhydrat des Methylesters $C_4H_9NO_2HCl$ Fp. 95° durch Lengfeld und Stieglitz[3]). Das Platinsalz des Aethylesters $(C_5H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_4$ sowie das aus demselben gewonnene Chlorhydrat des Esters durch Hoogewerff und van Dorp[4]).

Von mir wurden zur Ergänzung und zur Kontrolle der in der Literatur vorliegenden Angaben folgende Salze des β-Alanins dargestellt und analysiert:

Chlorwasserstoffsaures Salz: $C_3H_7NO_2HCl$. Man erhält dasselbe durch Lösen des β-Alanins in verdünnter Salzsäure, aus welcher es nach längerem Stehen im Exsiccator in Gestalt farbloser, zusammenhängender Krystallblättchen auskrystallisiert. Es ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und unlöslich in Aether. Es ist schwach hygroskopisch. Fp. 122°.

Die Analyse ergab bei 0,3716 g angewandter Substanz, welche beim Stehen im Exsiccator noch 0,001 g an Gewicht verloren 0,4208 g AgCl = 28,09% Cl. Berechnet: 28,28% Cl.

Bromwasserstoffsaures Salz: $C_3H_7NO_2HBr$. Man erhält es durch Lösen des β-Alanins in verdünnter Bromwasserstoffsäure; im

[1]) Ann. 156, 36.
[2]) Gazz. chim. XIX, 1889, 437.
[3]) Amer. chem. J. 15, 507.
[4]) Rec. d. Trav. chim. d. P.-B. 9, 33.

Exsiccator krystallisiert das Salz, nach vollständigem Verdunsten der Flüssigkeit, in Gestalt einer strahlig krystallinischen, farblosen Masse, welche aus feinen Nadeln besteht, aus. Es ist außerordentlich hygroskopisch, weshalb es mir nicht gelang, einen genauen Schmelzpunkt festzustellen; ich fand denselben bei etwa 105—115°. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol und unlöslich in Aether.

Die Analyse ergab bei 0,9852 g angewandter Substanz, welche beim Stehen im Exsiccator 0,0056 g an Gewicht verloren 1,0854 g AgBr = 47,16% Br. Berechnet: 47,06% Br.

Jodwasserstoffsaures Salz: $C_3H_7NO_2HJ$. Es wird durch Auflösen von β-Alanin in verdünnter Jodwasserstoffsäure erhalten; nachdem die Flüssigkeit fast vollständig verdunstet ist, krystallisiert es erst in Gestalt feiner Nadeln vom Schmp. 199° aus. Es ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Aether. Letztere Eigenschaft kann man anwenden, um die Krystalle von anhaftender Jodwasserstoffsäure zu befreien; die Nadeln werden dann farblos, doch nehmen sie nach längerem Stehenlassen, infolge freiwerdenden Jods, wieder eine braune Farbe an. Die Verbindung ist nicht hygroskopisch.

Die Analyse ergab bei 0,2976 g angewandter Substanz, welche im Exsiccator 0,0014 g Gewichtsverlust zu verzeichnen hatten 0,3190 g AgJ = 58,20% J. Berechnet: 5,52% J.

Goldsalz: $C_3H_7NO_2HCl \cdot AuCl_3$. Dieses Salz wurde erhalten durch Zusatz von wässeriger Goldchloridchlorwasserstoffsäure zu dem in Wasser und Salzsäure gelösten β-Alanin. Nach längerem Stehen im Exsiccator schied es sich in Gestalt feiner, strahlenförmig angeordneter Nadeln aus. Dieselben schmolzen bei 144—145°, doch war der Schmelzpunkt schwer festzustellen, da bereits bei 140° ein Zusammenschrumpfen der Substanz stattfand. Eine Schwärzung trat auch bei 220° noch nicht ein.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Die Analyse gab folgende Werte:

0,5118 g verloren beim Trocknen im Exsiccator 0,0022 g an Gewicht. Zur Goldbestimmung wurden 0,2086 g angewandt.

Gefunden: 0,0968 g Au = 45,92%.

Berechnet: 45,92% Au.

Platinsalz: $(C_3H_7NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Erhalten aus einer wässerigen, mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure und etwas Salzsäure versetzten β-Alaninlösung. Das Salz krystallisiert in sehr feinen Nadeln, welche bisweilen ein fächerähnliches Gebilde zeigen.

Es ist leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in verdünntem, schwer löslich in absolutem Alkohol und unlöslich in Aether. Fp. 210°, bei welcher Temperatur auch Zersetzung eintritt.

0,5358 g verloren bei 100° 0,0036 g an Gewicht.
Angewandt zur Platinbestimmung 0,2968 g.
Gefunden: 0,0984 g Pt = 33,16%.
Berechnet: 33,16%.

Kupfersalz: $(C_3H_6O_2N)_2Cu + 6H_2O$. Das Kupfersalz wurde durch Kochen der wässerigen Lösung des β-Alanins mit reinem, frisch gefälltem Kupferhydroxyd dargestellt. Nach dem Abfiltrieren des überschüssigen Kupferhydroxyds und Eindampfen des Filtrats auf dem Wasserbade, schieden sich aus der tief blau gefärbten, ziemlich konzentrierten Lösung, nach einigem Stehen im Exsiccator große kompakte, gut ausgebildete, azurblau gefärbte Krystalle aus. Ich sammelte dieselben, preßte sie zwischen Fließpapier und ließ sie, um sie vollkommen lufttrocken zu erhalten, einen Tag lang in freier Luft liegen. Zu spät bemerkte ich, daß die Krystalle an den Kanten bereits anfingen zu verwittern.

0,2144 g verloren im Exsiccator 0,0524 g; bei 100° — 0,0110 g. Gesamtabnahme also 0,0634 g, entsprechend 29,58%.
Berechnet für 6 Moleküle Krystallwasser 31,10%.
Kupferbestimmung. 0,1510 g krystallwasserfreie Substanz lieferten 0,0502 g Cu_2S = 26,49% Cu.
Berechnet: 26,42% Cu.

Wender[1]) fand ebenfalls für das Kupfersalz des β-Alanins einen Krystallwassergehalt von 6 Molekülen, während Heintz[2]) einen solchen von 5 Molekülen angibt, welche es erst bei einer Temperatur von 135° vollständig abgeben soll.

Nickelsalz: $(C_3H_6O_2N)_2Ni$. Das Nickelsalz des β-Alanins versuchte ich durch Erhitzen des in wenig Wasser gelösten β-Alanins mit frisch bereitetem Nickelhydroxydul zu erhalten. Auch bei Anwendung eines großen Ueberschusses von Nickelhydroxydul und stundenlangem Erhitzen auf dem Wasserbade, bekam ich doch stets ein Gemenge, bestehend aus einem blaugrün gefärbten Pulver und unverändertem β-Alanin. Durch mehrfache Behandlung mit 96%igem Alkohol versuchte ich nun das β-Alanin vom erhaltenen Nickelsalze zu trennen, was mir aber scheinbar nicht vollständig gelungen ist, denn die Analyse ergab die folgenden Resultate:

---

[1]) Gazz. chim. XIX, 1889, 437.
[2]) Annal. d. Chem. 156, 36.

Angewandt wurden 0,3332 g, welche bei 100° 0,0010 g Gewichtsverlust erlitten.

Gefunden: 0,0966 g NiO = 22,88% Ni.
Berechnet: 25,10% Ni.

Silbersalz: $C_3H_6NO_2Ag$. Wenn man zur konzentrierten wässerigen Lösung des β-Alanins etwas Ammoniak hinzufügt und darauf Silbernitratlösung, so bleibt anfangs die Flüssigkeit klar, doch entsteht beim weiteren Hinzufügen von Silbernitrat ein geringfügiger brauner flockiger Niederschlag, welchen man abfiltriert. Das Filtrat überschichtet man mit Alkohol, bis eine Trübung entsteht. Beim Stehen an einem kühlen und vor Licht geschützten Orte, scheidet sich das Silbersalz des β-Alanins in Gestalt kleiner weißer Krystalldrusen an den Wandungen des Gefäßes aus. Fp. 130°.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Angewandt 0,1130 g, welche beim Trocknen im Exsiccator nicht an Gewicht verloren.

Gefunden: 0,0828 g AgCl = 55,13% Ag.
Berechnet: 55,10% Ag.

Ester des β-Alanins.

Hydrochlorid des Aethylesters: $C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl$. Dasselbe wird erhalten durch Versetzen von 1 g β-Alanin mit 3 g absolutem Alkohol, in welche Mischung man unter fortwährendem Erhitzen auf dem Wasserbade einen trockenen Chlorwasserstoffstrom einleitet. Nach Verdunstung des Alkohols im Exsiccator krystallisiert das Hydrochlorid des Esters in Gestalt einer farblosen, blätterigen stark hygroskopischen Masse aus. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Aether.

0,1454 g verloren beim Stehen im Exsiccator 0,0024 g an Gewicht.
Die Chlorbestimmung ergab 0,1342 g AgCl = 23,22% Cl.
Berechnet: 23,13% Cl.

Platinsalz des Aethylesters: $(C_5H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_4$. Dasselbe erhält man aus einer wässerigen nicht zu konzentrierten Lösung des Hydrochlorids des Aethylesters des β-Alanins und Platinchloridchlorwasserstoffsäure. Aus konzentrierten Lösungen scheidet dasselbe sich sofort aus, aus verdünnten Lösungen dagegen erst nach kurzem Stehen, und zwar in beiden Fällen in Gestalt sehr feiner Nadeln. Fp. 196°.

Die Analyse ergab:

0,2654 g büßten bei 100° 0,0028 g an Gewicht ein.
Gefunden: 0,0794 g Pt = 30,23%.
Berechnet: 30,28% Pt.

Nach Hoogewerff und van Dorp[1]) soll dieses Salz in wasserhaltigen Nadeln aus verdünnt alkoholischer Lösung krystallisieren.

Goldsalz des Aethylesters. Man erhält es aus einer wässerigen Lösung des Hydrochlorids des Aethylesters des β-Alanins und Goldchloridchlorwasserstoffsäure. Es bleibt als eine, aus feinen Nadeln zusammengesetzte, krystallinische Masse, nach vollständigem Verdampfen der Flüssigkeit im Exsiccator zurück. Es ist sehr hygroskopisch. Fp. 143—146°.

Hydrochlorid des Methylesters: $C_4H_9NO_2HCl$. Dasselbe wird in derselben Weise wie das Hydrochlorid des Aethylesters erhalten, nur mit dem Unterschiede, daß zur Herstellung hier Methyl- statt Aethylalkohol verwendet wird. Es ist hygroskopisch und bildet farblose, blättrige Krystallmassen. Es ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Die Analyse ergab folgende Werte:
0,2772 g verloren im Exsiccator 0,0042 g an Gewicht.
Gefunden 0,2814 g AgCl = 25,49% Cl.
Berechnet: 25,46% Cl.

Bei längerem Stehen der getrockneten Ester im Exsiccator, sowie beim Erwärmen ihrer alkoholischen Lösungen auf dem Wasserbade, tritt sowohl beim Hydrochlorid des Aethyl-, als auch des Methylesters des β-Alanins eine teilweise Zersetzung ein, indem sich wieder β-Alanin bildet, welches ich behufs Identifizierung in sein Platinsalz überführte.

Platinsalz des Methylesters: $(C_4H_9NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Man erhält es durch Zusammenbringen einer wässerigen Lösung des Hydrochlorids des Methylesters und salzsäurehaltiger Platinchloridchlorwasserstoffsäurelösung. Im Exsiccator stehend, scheidet sich das Salz nach einiger Zeit in Gestalt sehr feiner, zusammenhängender Nadeln, welche denen des Platinsalzes des Aethylesters ähnlich sind, aus. Es ist leichter in Wasser löslich als das entsprechende Salz des Aethylesters. Fp. 192°.

Die Analyse ergab:
0,4014 g büßten beim Trocknen bei 100° 0,0048 g an Gewicht ein.
0,319 g lieferten 0,1010 g Pt = 31,66%.
Berechnet: 31,69% Pt.

Bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen des Aethyl- oder Methylesters zur Darstellung ihrer Platinsalze krystallisiert neben diesen, infolge teilweiser Zersetzung beim langen Stehen, auch das Platinsalz des β-Alanins aus.

---

[1]) Rec. d. Trav. chim. des P.-B. 9, 33

Goldsalz des Methylesters. Dasselbe erhält man aus einer wässerigen Lösung des Hydrochlorids des Methylesters und salzsäurehaltiger Goldchloridchlorwasserstoffsäure. Dasselbe verblieb erst als strahlig krystallinische Masse nach vollständigem Eintrocknen der Lösung im Exsiccator. Es war dermaßen hygroskopisch, daß es beim Pressen zwischen Fließpapier sofort in dasselbe hineinzog.

β-Benzoyl-Alanin: $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Zunächst versuchte ich das β-Benzoylalanin nach der von E. Fischer[1]) für das α-Alanin angewandten Methode zu erhalten. Zu diesem Zwecke löste ich 2 g β-Alanin in 20 ccm Wasser, fügte 15 g Natriumbikarbonat und hierauf, unter tüchtigem Schütteln, bei Zimmertemperatur in kleinen Portionen 9,7 g Benzoylchlorid zu. Nach ca. einer Stunde war das Benzoylchlorid verschwunden; als die filtrierte Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt wurde, schied sich ein dicker Krystallbrei ab, welcher jedoch ausschließlich aus Benzoesäure bestand, da er sich vollständig in Ligroin löste.

Da es mir nicht gelungen war, auf die soeben beschriebene Weise das β-Benzoylalanin zu erhalten, versuchte ich die Darstellung dieser Verbindung unter Anwendung des Schotten-Baumann'schen Verfahrens.

Ich löste 2 g β-Alanin in 25 ccm 20%iger Natronlauge und fügte unter stetem Schütteln allmählich 6 ccm Benzoylchlorid hinzu, wobei ich, um eine Verseifung der gebildeten Benzoylverbindung zu vermeiden, die Lösung abkühlte. Um einen geringfügigen Niederschlag, welcher allmählich aufgetreten war, wieder zu lösen, fügte ich dem erhaltenen Produkt etwas Wasser und nach der Klärung Salzsäure im Ueberschuß hinzu. Den sich ausscheidenden Niederschlag sammelte ich nach halbstündigem Stehen auf einem Saugfilter und wusch ihn mit Wasser nach. Den erhaltenen Niederschlag kochte ich alsdann, nach dem Trocknen, zur Entfernung der Benzoesäure fünfmal mit Ligroin aus. Hierbei verblieb ein krystallinischer, stickstoffhaltiger Rückstand, welchen ich zweimal aus heißem Wasser umkrystallisierte. Auf diese Weise erhielt ich das β-Benzoylalanin in Gestalt glänzender, farbloser, flacher Säulen. Die Ausbeute betrug etwa 80% der berechneten Menge.

Das β-Benzoylalanin schmilzt bei 120°; es enthält kein Krystallwasser. Es ist schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Wasser und in Chloroform, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton.

[1]) Ber. 1899, II, 2451.

Die Elementaranalyse der erhaltenen Krystalle ergab folgende Werte:

0,2108 g der Substanz gaben 0,1114 g Wasser und 0,4800 g Kohlensäure.

Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_3$:	Gefunden:
C 62,18	62,10 %
H 5,70	5,87 „.

Das β-Benzoylalanin liefert weder ein salzsaures Salz noch ein Platin- oder Golddoppelsalz, wohl aber ein Silbersalz.

Silbersalz: $C_{10}H_{10}NO_3Ag$. Ich erhielt dasselbe, indem ich die wässerige Lösung des β-Benzoylalanins mit einer wässerigen Lösung von Silbernitrat versetzte. Durch Hinzufügen einiger Tropfen Ammoniaklösung bis zur schwach alkalischen Reaktion schied sich das Silbersalz in Form eines weißen, keine deutlich krystallinische Struktur zeigenden Niederschlags aus. Ich löste denselben deshalb noch einmal unter Erwärmen in der Mutterlauge, aus welcher er sich nach dem Erkalten derselben in Gestalt kleiner, feiner Nadeln wieder ausschied. Fp. 240°.

Eine Silberbestimmung ergab bei 0,1092 g Substanz, welche beim Trocknen auf 100° 0,0010 g an Gewicht verloren hatte, 0,0434 g metallisches Silber = 40,11 %. Berechnet: 40 % Ag.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

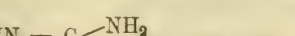
178. Ueber das β-Alakreatin

(β-Guanidinpropionsäure).

Von Dr. F. H. Holm aus Zeist (Holland).

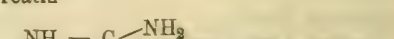
(Eingegangen den 1. XI. 1904.)

Von den beiden Isomeren des Kreatins, dem α- und dem β-Alakreatin:



Kreatin

α-Alakreatin



β-Alakreatin

ist das letztere bisher nur so wenig studiert worden, daß das entsprechende β-Alakreatinin zur Zeit überhaupt noch nicht bekannt ist. Herr Geh. Rat E. Schmidt hat mich daher veranlaßt, diese Lücke,

im Anschluß an die von ihm und seinen Schülern ausgeführten Kreatininuntersuchungen, auszufüllen.

Nachdem durch Strecker[1]) das Glycocyamin durch Einwirkung von Glycocoll auf Cyanamid und dementsprechend durch Volhard[2]) und durch Strecker[3]) auch das Kreatin aus Sarkosin und Cyanamid dargestellt worden war, lag es nahe, auch andere Amidosäuren in der gleichen Richtung mit Cyanamid in Reaktion zu versetzen. Baumann[4]) sowohl, als auch Salkowski[5]) erhielten im Verfolg dieser Reaktion aus α-Alanin und Cyanamid das α-Alakreatin, Mulder[6]) aus β-Alanin und Cyanamid das β-Alakreatin. Von diesen beiden Kreatinen zeigt das α-Alakreatin mit dem naturellen Kreatin insofern große Aehnlichkeit, als es durch Erhitzen auf 180° oder beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, unter Abspaltung von Wasser, in α-Alakreatinin:

$$HN = C\begin{cases} NH-CO \\ \quad\quad | \\ NH \cdot CH-CH_3, \end{cases}$$

übergeht, eine Verbindung, die ebenso wie das Kreatinin basische Eigenschaften besitzt. Mulder hoffte in entsprechender Weise von dem β-Alakreatin zu dem β-Alakreatinin zu gelangen, jedoch ohne den gewünschten Erfolg. Auf Grund seiner bezüglichen Versuche glaubt Mulder annehmen zu sollen, daß das β-Alakreatin beim Erhitzen in Guanidin und Acrylsäure zerfällt:

$$HN = C\begin{cases} NH_2 \\ NH \cdot CH_2-CH_2-CO \cdot OH \end{cases} = HN = C\begin{cases} NH_2 \\ NH_2 + CH_2 = CH-CO \cdot OH \end{cases}$$

Ob dies wirklich der Fall ist, erscheint mir zunächst zweifelhaft. Als ich 2 g β-Alakreatin 10 Minuten lang auf 214°, den Schmelzpunkt desselben, erhitzte, entwickelte sich Ammoniak, wie durch Ueberführung in das Platindoppelsalz konstatiert wurde. Der braungelbe Rückstand löste sich in warmem Wasser zu einer klaren, beim Erkalten gallertartig werdenden Flüssigkeit. Auf Zusatz von Salzsäure trat sofortige Klärung ein. Goldchlorid verursachte in dieser Lösung eine Trübung, welche sich allmählich zu öligen Tröpfchen verdichtete. Auch aus verdünntem Alkohol oder durch längere Aufbewahrung im Exsiccator konnte dies ölige Golddoppelsalz nicht in eine analysierbare Form übergeführt werden. Das Reaktionsprodukt zeigte somit keine Aehnlichkeit mit dem Guanidin, dessen Golddoppelsalz durch Schwerlöslichkeit und Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist.

---

1) Compt. rend. 52, 1212.
2) Zeitschr. f. Chem. 1869, 318.
3) Annal. d. Chem. 157, 4.
4) Annal. d. Chem. 166, 83.
5) Ber. d. chem. Ges. 6, 535.
6) Ibidem 8, 1266 u. 9, 1905.

Darstellung.

Bei dem ersten Versuche, β-Alakreatin (β-Guanidinpropionsäure) darzustellen, wandte ich äquimolekulare Mengen des β-Alanins und Cyanamids an, nämlich 3 g β-Alanin auf 1,4 g Cyanamid, erhielt aber auf diese Weise kein einheitlich schmelzendes Produkt, auch stimmten die Platindoppelsalze der erhaltenen Verbindung nicht genau mit dem Platinsalze des β-Alakreatins überein. Ich erhielt 29,84% Pt und 29,65% Pt, während die berechnete Menge für das Platinsalz des β-Alakreatins $(C_4H_9N_3O_2HCl)_2PtCl_4$ 29,02% Pt beträgt. Erst nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Wasser erhielt ich schließlich reines β-Alakreatin, doch war die Menge desselben, infolge des beim Umkrystallisieren erlittenen Substanzverlustes, nur gering.

Bei einem neuen Versuche wandte ich daher die von Mulder angegebenen Mengenverhältnisse an, nämlich 10 g β-Alanin auf 3,5 g Cyanamid. Die sich, nach längerer Aufbewahrung der stets ammoniakalisch gehaltenen Flüssigkeit im Exsiccator, ausscheidenden Krystalle krystallisierte ich noch einmal aus Wasser um und erhielt auf diese Weise große, farblose, kompakte Prismen. Das so erhaltene Produkt schmolz unter Aufschäumen bei 206—213°. Mulder gibt als Zersetzungstemperatur 205—210° an. Die zuletzt sich ausscheidenden Krystalle, welche ich ebenfalls aus Wasser umkrystallisierte, schmolzen bei 158—177°.

Da das Hydrochlorid der Anhydroverbindung der β-Guanidinpropionsäure, das salzsaure β-Alakreatinin, welches ich später noch näher beschreiben werde, sehr gut krystallisiert, versuchte ich diese anscheinend durch ein Nebenprodukt verunreinigten Krystalle, in jene Verbindung überzuführen, um hierdurch zu konstatieren, ob sie noch β-Alakreatin enthielten und zutreffendenfalls dieses zu isolieren. Zu diesem Zwecke erhitzte ich diese Krystalle mit der fünffachen Menge rauchender Salzsäure in geschlossenem Rohr auf 130°. Nach sechsstündigem Erhitzen dampfte ich die erhaltene Flüssigkeit bei gelinder Wärme etwas ein, und ließ sie im Exsiccator weiter verdunsten. Die sich ausscheidenden Krystalle waren aber zu hygroskopisch, um eine genaue Schmelzpunktbestimmung mit denselben ausführen zu können. Ich stellte deshalb das Platinsalz dar. Hierbei schied sich anfangs Platinsalmiak in beträchtlicher Menge aus, jedoch resultierten alsbald auch große kompakte, durchsichtige, orangerote Krystalle, welche bei 221° schmolzen.

0,2462 g dieser Substanz erlitten beim Trocknen bei 100° keinen Gewichtsverlust und enthielten 0,0756 g Pt = 30,63%.

Berechnet für das β-Alakreatininplatinchlorid $(C_4H_7N_3O\cdot HCl)_2PtCl_4$ 30,66% Pt.

Beim weiteren Verdunsten der Flüssigkeit im Exsiccator schied sich zuletzt noch das Platinsalz des β-Alanins aus, welches einen Schmelzpunkt von 210° zeigte.

Aus diesen Daten geht hervor, daß die zuletzt aus der Mutterlauge sich ausscheidenden Krystalle, außer β-Alakreatin, noch unverändertes β-Alanin enthielten.

0,1718 g des β-Alakreatins zeigten bei 100° getrocknet keinen Gewichtsverlust. Die Elementaranalyse ergab 0,2288 g CO_2 und 0,1102 g H_2O.

Berechnet für $C_4H_9N_3O_2$:		Gefunden:
C	36,64	36,33%
H	6,88	7,13 „.

Das erhaltene β-Alakreatin zeigte in wässeriger Lösung neutrale Reaktion. Es war verhältnismäßig schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Chloroform und Aether.

Der Versuch der Darstellung des β-Alakreatins durch Wechselwirkung von β-Alanin und kohlensaurem Guanidin war ohne Erfolg.

Nencki und Sieber[1]) haben durch Erhitzen von Glycocoll mit kohlensaurem Guanidin Glycocyamin: $HN:C<^{NH\cdot CH_2\cdot COOH}_{NH_2}$, und kohlensaures Ammon erhalten. In ähnlicher Weise hoffte ich aus β-Alanin und kohlensaurem Guanidin β-Alakreatin zu gewinnen, im Sinne der Gleichung:

$$2(C_3H_7NO_2) + (CN_3H_6)_2CO_3 = 2(C_4H_9N_3O_2) + (NH_4)_2CO_3.$$

Ich wandte zu diesem Zwecke äquimolekulare Mengen des β-Alanins und des kohlensauren Guanidins, je 2 g, an. Diese Verbindungen löste ich in wenig Wasser und erhitzte alsdann die Lösung auf einer Asbestpappe. Nach dem Verdunsten des Wassers fand unter Aufschäumen eine starke Ammoniakentwickelung statt. Nach halbstündigem Erhitzen ließ ich erkalten, wobei die zuerst sirupartige, schwach gelb gefärbte Masse fest wurde. Beim Erwärmen mit Wasser löste sie sich vollständig auf, um beim Verdunsten der Lösung im Exsiccator allmählich wieder zu einer durchsichtigen festen Masse zu erstarren. Zur Identifizierung dieses Reaktionsproduktes führte ich dasselbe in ein Platinsalz über. Anfangs krystallisierte nur Platinsalmiak aus, später schieden sich warzenförmige Krystallgebilde aus, welche ich aus Wasser, dem ich noch etwas Platinchloridchlorwasserstoffsäure zugesetzt hatte, umkrystallisierte. Es resultierten abermals große, aus feinen Nadeln bestehende, warzenförmige Krystallmassen; dieselben schmolzen noch nicht bei 250°. In Wasser war das Platinsalz leicht löslich, dagegen fast unlöslich in Alkohol.

[1]) Erdmann's Journ. f. pr. Chem. 17.

0,1770 g erlitten beim Trocknen bei 100° keinen Gewichtsverlust. Die Analyse ergab 0,0648 g Pt = 36,61 %.

Für das Platinsalz des β-Alakreatins: $(C_4H_9N_3O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, berechnen sich 29,02% Pt und für das des Guanidins: $(CN_3H_5HCl)_2PtCl_4$, 36,93% Pt. Das erhaltene Platinsalz bestand also aus Guanidinplatinchlorid. Eine Umsetzung in dem gewünschten Sinne schien unter obigen Bedingungen demnach nicht stattgefunden zu haben.

Salze des β-Alakreatins.

Von den Salzen des β-Alakreatins ist bisher nur das Chlorhydrat von Mulder dargestellt worden. Dasselbe scheidet sich in Gestalt farbloser, flacher, an den Ecken abgestumpfter Krystalle nur aus ganz konzentrierten Lösungen aus. Es zeigt schwach hygroskopische Eigenschaften. Fp. 140°. Bei Anwesenheit von viel Alkohol soll es nach Mulder in Nadeln krystallisieren, und zwar mit einem Molekül Krystallwasser, welches bei 130—140° austreten soll.

0,5030 g des von mir dargestellten Salzes verloren bei 100° nur 0,0030 g an Gewicht. Die Analyse ergab 0,4298 g AgCl = 21,26% Cl.

Berechnet: 21,19% Cl.

Das von mir analysierte Salz enthielt also kein Krystallwasser.

Platinsalz: $(C_4H_9N_3O_2HCl)_2PtCl_4$. Dasselbe ergab sich aus einer wässerigen, mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure versetzten Lösung des β-Alanins nach einigem Stehen im Exsiccator in Gestalt großer, kompakter, orangerot gefärbter Krystalle. Fp. 184°. Es war leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol und Aceton, unlöslich in Aether und Chloroform.

Beim Trocknen bei 100° zeigten 0,4528 g keinen Gewichtsverlust. Die Analyse ergab 0,1314 g Pt = 29,02%.

Berechnet: 29,02%.

Goldsalz: $C_4H_9N_3O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Erhalten aus einer wässerigen Lösung des β-Alakreatins und Goldchloridchlorwasserstoffsäure. Es krystallisierte erst aus, und zwar in Gestalt farrenkrautartig verzweigter langgezogener Platten, nachdem die Flüssigkeit fast vollständig verdunstet war. Fp. 130—133°. Es war leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

0,2852 g zeigten nach dem Trocknen kei 100° keine Gewichtsabnahme. Die Analyse ergab 0,1190 g Au = 41,73%.

Berechnet: 41,82%.

β-Alakreatinin: $HN : C<\begin{matrix}NH \cdot CH_2\\NH \cdot CO\end{matrix}>CH_2$.

Wie schon erwähnt, hatte bereits Mulder versucht, durch Erhitzen der β-Guanidopropionsäure eine dem Kreatinin und α-Alakreatinin

isomere Verbindung, daß β-Alakreatinin, zu erhalten, jedoch mit negativem Erfolg.

Da es auch mir nicht gelang, durch Erhitzen des β-Alakreatins daß β-Alakreatinin zu gewinnen (s. S. 613), so versuchte ich dasselbe auf folgende Weise darzustellen:

1 g β-Alakreatin schloß ich mit 5 ccm rauchender Salzsäure in ein Rohr ein und erhitzte dasselbe 8 Stunden lang auf 125—130°. Die erhaltene Flüssigkeit dampfte ich hierauf bei gelinder Wärme etwas ein, und ließ sie dann im Exsiccator weiter verdunsten. Alsbald schieden sich säulenförmige, schön ausgebildete, farblose Krystalle aus, welche bei 268—271° schmolzen, bei welcher Temperatur unter Bräunung Zersetzung eintrat. Zum Unterschiede von dem salzsauren Salz des β-Alakreatins, waren diese Krystalle nicht hygroskopisch und bedeutend schwieriger in Wasser löslich als jenes.

0,1940 g veränderten beim Trocknen bei 100° ihr Gewicht nicht. Die Elementaranalyse ergab: 0,2282 g CO_2 und 0,0986 g H_2O.

0,2596 g gaben bei der Chlorbestimmung 0,2476 g AgCl.

Berechnet für $C_4H_7N_3O$, HCl:		Gefunden: 1.	2.
C	32,11	32,08%	—
H	5,35	5,64 „	—
Cl	23,75	—	23,58%.

Es hatte sich demnach unter obigen Bedingungen das Chlorhydrat des β-Alakreatinins gebildet. Da das β-Alakreatinin in seiner Konstitution dem damit isomeren Kreatinin nahesteht, so untersuchte ich, ob das erhaltene Salz auch ähnliche Reaktionen wie diese Base liefert.

Wurde in die Lösung des Alakreatininhydrochlorids mit einigen Tropfen verdünnter wässeriger Nitroprussidnatriumlösung und schließlich mit verdünnter Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt, so färbte sich die Flüssigkeit sofort strohgelb, nach kurzer Zeit nahm die Flüssigkeit einen rötlichen Ton an. Kreatinin liefert unter diesen Bedingungen direkt eine rubinrote Färbung.

Wässerige Pikrinsäurelösung und verdünnte Kalilauge riefen keine Veränderung der Färbung hervor. Kreatinin bewirkt unter gleichen Umständen eine sofortige Rotfärbung.

Die wässerige Lösung des salzsauren β-Alakreatinins mit Soda übersättigt und darauf mit Seignettesalz und wenig Kupfersulfat auf 50—60° erwärmt, rief keine Reduktion hervor.

Quecksilberchlorid- und Natriumacetatlösung schieden sofort einen weißen krystallinischen Niederschlag aus.

Platinsalz: $(C_4H_7N_3O \cdot HCl)_2 PtCl_4$, wird aus einer wässerigen, mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure versetzten Lösung des salzsauren

β-Alakreatinins in Gestalt kompakter, orangerot gefärbter Krystalle erhalten. Fp. 220°. Es ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, spurenweise löslich in heißem Alkohol.

0,1788 g erlitten bei 100° 0,0010 g Gewichtsverlust. Die Analyse ergab 0,0550 g Pt = 30,93%.
Berechnet: 30,66%.

Goldsalz: $(C_4H_7N_3O \cdot HCl)AuCl_3$. Erhalten aus einer wässerigen, mit Goldchloridchlorwasserstoffsäure versetzten Lösung des Chlorhydrates des β-Alakreatinins. Es krystallisiert in langen, dünnen Nadeln. Fp. 202°.

0,1618 g verloren beim Trocknen bei 100° 0,0016 g. Die Analyse ergab 0,0700 g Au = 43,70%.
Berechnet: 43,49%.

Aus dem salzsauren β-Alakreatinin versuchte ich das β-Alakreatinin selbst zu erhalten. Zu diesem Zwecke löste ich dasselbe in Wasser und dampfte diese Lösung mehrfach mit Bleioxyd ein, ein Verfahren, welches bereits Liebig[1]) bei der Darstellung des Kreatinins aus dem salzsauren Kreatinin anwandte. Die zurückbleibende Masse nahm ich mit warmem Wasser wieder auf, filtrierte und entfernte mit feuchtem Silberoxyd die letzten Spuren von Chlor. Nachdem die Flüssigkeit durch Filtration vom Chlorsilberniederschlag befreit war, fällte ich im Filtrate das gelöste Blei und Silber mittels Schwefelwasserstoff aus, filtrierte und verjagte letzteren aus dem Filtrate durch Erwärmen. Die erhaltene Flüssigkeit zeigte anfangs stark alkalische Reaktion, ebenso wie die wässerige Auflösung des Kreatinins und des α-Alakreatinins. Beim Stehen im Exsiccator schieden sich daraus farblose, kompakte Krystalle aus, welche bei 220—222° unter Aufschäumen schmolzen.

In der Mutterlauge obiger Krystalle war nach einiger Zeit eine alkalische Reaktion kaum noch nachweisbar. Die aus derselben sich noch ausscheidenden Krystalle führte ich in das Hydrochlorid über, um auf diese Weise zu erfahren, ob sich das gut krystallisierende Salz des β-Alakreatinins ausscheiden würde. Ich erhielt aber erst nach längerem Stehen der Flüssigkeit im Exsiccator, eine aus blättrigen Krystallen bestehende Ausscheidung, die bei 141° schmolz.

Die schwach alkalische Reaktion der Mutterlauge der bei 220 bis 222° schmelzenden Krystalle, der geringe Schmelzpunktunterschied zwischen den zuerst erhaltenen Krystallen und demjenigen des β-Alakreatins, sowie der mit dem Schmelzpunkt des salzsauren β-Alakreatins fast übereinstimmende Schmelzpunkt des Chlorhydrates

[1]) Ann. 62, 299.

der später sich ausscheidenden Krystalle ließen vermuten, daß sich aus dem salzsauren β-Alakreatinin nicht das β-Alakreatinin, sondern unter Aufnahme eines Moleküles Wasser, hauptsächlich das β-Alakreatin gebildet hatte. In den zuerst ausgeschiedenen Krystallen waren wahrscheinlich noch kleine Mengen von β-Alakreatinin vorhanden, während die Mutterlauge dieser Krystalle schon eine fast reine wässerige Auflösung des β-Alakreatins darstellte.

Die folgenden Analysen bestätigen diese Vermutung. Zwei Elementaranalysen, welche ich von den getrockneten, bei 220—222° schmelzenden Krystallen ausführte, ergaben folgende Resultate:

1. 0,1349 g gaben 0,1874 g CO_2 und 0,0852 g H_2O.
2. 0,1500 „ „ 0,2076 „ „ „ 0,0954 „ „

Berechnet für $C_4H_7N_3O$: (β-Alakreatinin)		Berechnet für $C_4H_9N_3O_2$: (β-Alakreatin)		Gefunden: 1.	2.
C_4	42,48	C_4	36,64	37,80	37,85%
H_7	6,20	H_9	6,88	7,02	7,08 „

Von dem salzsauren Salze, welches bei 141° schmolz, führte ich noch eine Chlorbestimmung aus, sowie von dem aus demselben dargestellten Platinsalze eine Platinbestimmung; diese ergaben folgende Resultate:

0,2250 g des salzsauren Salzes erlitten beim Trocknen bei 100° 0,0008 g Gewichtsverlust. Die Analyse ergab 0,1920 g AgCl = 21,19% Cl.

Berechnet für $C_4H_9N_3O_2HCl$ (salzsaures β-Alakreatin) 21,19% Cl.

Das Platinsalz krystallisierte in orangeroten kompakten Krystallen, welche bei 183° schmolzen.

0,2022 g erlitten beim Trocknen bei 100° keinen Gewichtsverlust. Die Analyse ergab 0,0585 g Pt = 28,93%.

Berechnet für $(C_4H_9N_3O_2HCl)_2PtCl_4$ (β-Alakreatinplatinchlorid) 29,02% Pt.

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß sich aus dem salzsauren β-Alakreatinin bei der Behandlung desselben mit Bleioxyd und feuchtem Silberoxyd anfangs zwar β-Alakreatinin bildet, dieses aber größtenteils rasch, unter Aufnahme eines Moleküls Wasser, in β-Alakreatin übergeht. Das β-Alakreatinin ist demnach, im Gegensatz zu dem α-Alakreatinin und dem Kreatinin, als freie Base ein sehr labiler Körper, wie aus der bereits erwähnten raschen Abnahme der alkalischen Reaktion seiner wässerigen Lösung hervorgeht.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

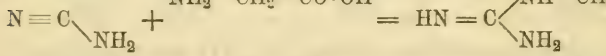
179. Untersuchungen über das Glycocyamin und das Glycocyamidin.

Von Dr. Georg Korndörfer.

(Eingegangen den 15. X. 1904.)

A. Glycocyamin (Guanidinessigsäure).

Das Glycocyamin, das niedere Homologe des Kreatins, ist zuerst von Strecker[1]) durch Einwirkung von Cyanamid auf Glycocoll in wässeriger, schwach ammoniakalischer Lösung dargestellt worden:



Cyanamid Glycocoll Glycocyamin.

Später haben Nencki und Sieber[2]) dieselbe Verbindung durch Einwirkung von kohlensaurem Guanidin auf Glycocoll erhalten. Beide Stoffe wurden zu diesem Zwecke in wenig Wasser gelöst und die Lösung alsdann auf dem Sandbade gekocht, bis das Wasser auf einen geringen Rest verdampft war. Sobald hierbei eine starke Ammoniak- und Kohlensäureentwickelung eingetreten war, wobei die Temperatur der Schmelze auf etwa 140° stieg, wurde das Kölbchen vom Sandbade entfernt und das gebildete Glycocyamin, nach dem Erkalten, durch Zusatz von Wasser ausgeschieden.

Die auf diese Weise dargestellte Guanidinessigsäure stimmte bis auf die Löslichkeitsverhältnisse mit der von Strecker dargestellten Verbindung überein. Strecker gibt die Löslichkeit in kaltem Wasser zu 1:125, Nencki und Sieber zu 1:226 an.

Da das Glycocyamin und das ihm nahestehende Glycocyamidin bisher sonst wenig untersucht sind, habe ich diese Basen, im Anschluß an die von E. Schmidt und seinen Schülern ausgeführten Kreatinin-Arbeiten, von neuem dargestellt und einem weiteren Studium unterworfen, und zugleich die Identität der von Strecker und von Nencki und Sieber dargestellten Verbindungen festgestellt.

Um die Guanidinessigsäuren verschiedenen Ursprungs mit einander vergleichen zu können, habe ich diese Verbindung sowohl nach den

[1]) Jahresber. d. Chem. 1861, 530.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. 127, 477.

Angaben von Strecker, durch Einwirkung von Cyanamid auf Sarkosin in wässeriger Lösung, als auch nach dem Verfahren von Nencki und Sieber, durch Erhitzen von Guanidinkarbonat mit Glycocoll, dargestellt. Bei Anwendung der letzteren Darstellungsmethode habe ich gefunden, daß das Erhitzen im Sandbade sich mit gutem Erfolge durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade ersetzen läßt, wodurch sowohl das lästige Stoßen der Masse in Wegfall kommt, als auch eine Ueberhitzung derselben ausgeschlossen wird. Die auf die eine oder die andere Weise erhaltene Guanidinessigsäure wurde durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser gereinigt. Nach beiden Methoden resultierte dieselbe als ein weißes, krystallinisches, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver, welches in kaltem Wasser schwer löslich war, sich dagegen leicht in verdünnten Mineralsäuren auflöste. In dem Aeußeren und in dem Gesamtverhalten war vollständige Uebereinstimmung in den nach den beiden Methoden dargestellten Guanidinessigsäuren zu konstatieren. Beim Erhitzen im Capillarrohre trat kein Schmelzen, sondern nur eine Verkohlung ein.

Zum weiteren Vergleich wurden die freien Säuren, die Hydrochloride, die Platindoppelsalze und die Kupfersalze analysiert, sowie das Verhalten der Hydrochloride beim Schmelzen studiert. Auch hierbei konnte eine vollständige Uebereinstimmung konstatiert werden.

Die freien Säuren, dargestellt nach:

Strecker:

0,1932 g = 0,2222 g CO_2 und 0,1098 g H_2O = 31,37 % C und 6,36 % H.

Stickstoffgehalt, bestimmt nach Kjeldahl:

0,2666 g = 6,82 ccm N · HCl = 35,90 % N.

Nencki und Sieber:

0,2024 g = 0,2326 g CO_2 und 0,1132 g H_2O = 31,34 % C und 6,26 % H.

Stickstoffgehalt, bestimmt nach Kjeldahl:

0,1610 g = 4,05 ccm N · HCl = 35,84 % N.

Berechnet für $C_3H_7N_3O_2$:

C = 31,73 %
H = 6,02 „
N = 35,89 „.

Das salzsaure Salz der Guanidinessigsäure, dargestellt nach

Strecker:

Krystallisiert in Prismen vom Schmp. 191°. Beim Trocknen bei 100° tritt kein Gewichtsverlust ein.

0,3420 g des getrockneten Salzes = 0,3170 g AgCl = 22,92 % Cl.

Nencki und Sieber:

Krystallisiert in Prismen vom Schmp. 191°. Beim Trocknen bei 100° tritt kein Gewichtsverlust ein.

0,3396 g des getrockneten Salzes = 0,3162 g AgCl = 23,55 % Cl.

Berechnet für $C_3H_7N_3O_2$, HCl:

Cl = 23,12 %.

Platindoppelsalz der Guanidinessigsäure, dargestellt nach:

Strecker:	Nencki und Sieber:
Krystallisiert in Prismen. Beim Erhitzen im Capillarrohr tritt bei 198—200° Zersetzung ein.	Krystallisiert in Prismen. Beim Erhitzen im Capillarrohr tritt bei 198—200° Zersetzung ein.
0,2638 g verloren bei 100° 0,0152 g an Gewicht = 5,76 %.	0,3246 g verloren bei 100° 0,0172 g an Gewicht = 5,29 %.
0,3362 g des getrockneten Salzes = 0,1020 g Pt = 30,34 % Pt.	0,3074 g des getrockneten Salzes = 0,0932 g Pt = 30,32 % Pt.

Berechnet für

$(C_3H_7N_3O_2, HCl)^2PtCl_4$: Pt = 30,25 %

$[(C_3H_7N_3O_2, HCl)^2PtCl_4 + 2H_2O]$: H_2O = 5,29 %.

Strecker fand nur 1½ Mol. Krystallwasser.

Das Kupfersalz der Guanidinessigsäure.

Strecker gibt an, daß die Guanidinessigsäure beim Kochen mit Kupferacetatlösung einen hellblauen Niederschlag liefere, welchem die Zusammensetzung $(C_3H_6N_3O_2)^2Cu$ zukomme. Ich fand jedoch, daß die Kupfersalze sich schwarz färben, wenn man sie mit heißem Wasser behandelt. Bei den ersten Versuchen, ein Kupfersalz von der angegebenen Zusammensetzung zu erhalten, wobei ich die heiße Lösung der Guanidinessigsäure in die heiße Kupferacetatlösung goß resp. eine kalte Lösung von Kupferacetat mit heißer Lösung von Glycocyamin fällte, entstanden hellblaue Niederschläge, welche keine konstante Zusammensetzung besaßen.

Kupfersalz der Guanidinessigsäure, dargestellt nach:

Strecker:	Nencki und Sieber:
a) beide Lösungen heiß gemischt:	
0,1230 g verloren bei 100° nur 0,0002 g an Gewicht und gaben 0,0290 g CuO = 18,83 % Cu.	0,1626 g gaben bei 100° nur 0,0002 g ab und lieferten 0,0340 g CuO = 19,94 % Cu.
b) heiße Kupferlösung gefällt durch kalte Lösung des Glycocyamins:	
0,2894 g verloren bei 100° 0,0006 g und lieferten 0,0710 g CuO = 19,59 % Cu.	0,2170 g gaben bei 100° nur 0,0004 g ab und hinterließen 0,0520 g CuO = 19,13 % Cu.

Die Zusammensetzung wurde konstant, als die nach b erhaltene Fällung noch eine halbe Stunde im Dampfbade erwärmt wurde. Es wurde nun im Kupfersalz der Guanidinessigsäure nach Strecker mit 20,20 %, nach Nencki und Sieber mit 20,42 % Cu gefunden. Das Kupfersalz $(C_3H_6N_3O_4)^2Cu$ verlangt 21,44 % Cu, mit 1 Mol. H_2O $(C_3H_6N_3O_2)^2Cu + H_2O$ 20,22 %. Dieser letzte Wert stimmt mit dem gefundenen überein. Es gelang mir jedoch nicht, durch Trocknen bei 120—130° und bei 150—160° einen nennenswerten Gewichtsverlust zu

erhalten. Die nach der angegebenen Methode erhaltenen Kupfersalze der beiden Guanidinessigsäuren müssen also das Krystallwasser äußerst fest gebunden enthalten.

Verhalten der salzsauren Guanidinessigsäure beim Erhitzen auf 160—180°.

Je 1 g der beiden salzsauren Salze erhitzte ich in zwei engen Reagensrohren im Schwefelsäurebad auf 160° und steigerte, da zunächst keine Veränderung eintrat, die Temperatur schließlich auf 175—180°. Nach einiger Zeit schmolzen die beiden Salze unter Aufschäumen zu einer intensiv rot gefärbten Flüssigkeit, welche schließlich blauschwarz wurde. Bei diesem Punkte wurde das Erhitzen unterbrochen. Die beiden Schmelzen löste ich nach dem Erkalten in Wasser und filtrierte die erhaltenen Lösungen. Die beiden Filtrate waren rot gefärbt und schieden beim Eindampfen Flocken eines blauen Farbstoffs in reichlicher Menge aus. Letztere wurden abfiltriert, jedoch schieden die Filtrate beim Stehen abermals Farbstoff aus. Sie wurden daher auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, jedoch zeigte der Trockenrückstand, mit Wasser aufgenommen, noch das gleiche Verhalten. Um unter diesen Umständen überhaupt zu entscheiden, ob salzsaures Glycocyamidin entstanden war, versetzte ich die beiden Lösungen mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure. Der sich zuerst ausscheidende Platinsalmiak wurde abfiltriert, und die beiden Filtrate dann im Exsiccator langsam eingedunstet. Ich erhielt in beiden Fällen gut ausgebildete, tafelförmige Krystalle, welche noch mit etwas Platinsalmiak verunreinigt waren, und daher umkrysallisiert werden mußten. Die Analyse derselben ergab:

Platinsalz aus der Schmelze Strecker:	Platinsalz aus der Schmelze Nencki und Sieber:
Die Krystalle waren über die Weihnachtsferien aufbewahrt worden; sie waren verwittert und infolgedessen wasserfrei geworden. 0,2090 g gaben 0,0666 g Pt = 31,87%.	0,1142 g verloren bei 100° 0,0058 g an Gewicht = 5,08%. 0,1084 g des getrockneten Salzes gaben 0,0384 g Pt = 32,10%.

Berechnet für

$(C_3H_5N_3O, HCl)^2PtCl_4$:	$[(C_3H_5N_3O, HCl)^2PtCl_4 + 2H_2O]$:
Pt = 32,05%.	H_2O = 5,59%.

Es war also in beiden Fällen salzsaures Glycocyamidin gebildet worden; auch im übrigen hatten sich die beiden salzsauren Guanidinessigsäuren beim Schmelzen ganz gleich verhalten.

Die Mutterlaugen der beiden Platindoppelsalze vereinigte ich und ließ sie weiter verdunsten. Es schieden sich nun sehr gut ausgebildete

dunkelrotbraune Oktaeder aus. Dieselben waren wasserfrei und enthielten 22,39% Pt. Ich habe diese Krystalle nicht weiter untersucht; jedoch geht aus ihrer Bildung hervor, daß beim Erhitzen des Hydrochlorids der Guanidinessigsäure über 160° eine tiefer greifende Zersetzung des hierbei zunächst gebildeten Glycocyamidins stattfindet.

Bei einem zweiten Versuche erhitzte ich 1 g salzsaure Guanidinessigsäure (nach Nencki und Sieber dargestellt) in gleicher Weise, jedoch nicht höher als auf 160—165°. Eine Dunkelfärbung der Schmelze trat auch hier ein, ebenso schied die Lösung der Schmelze blauen Farbstoff ab, aber in geringerer Menge als beim ersten Versuch. Das Filtrat von den blauen Flocken wurde im Exsiccator bis zur Trockne eingedunstet und der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. Das erhaltene Salz war schwach rötlich gefärbt; dasselbe schmolz bei 160°.

0,1586 g verloren bei 100° nichts an Gewicht und brauchten zur Ausfüllung der Salzsäure (nach Volhard) 11,3 cm $^n/_{10}$-$AgNO_3$-Lösung = 25,98% HCl.

Den Rest des Salzes kochte ich mit geschlämmtem Bleioxyd und Wasser. Ich erhielt dabei eine stark alkalisch reagierende Flüssigkeit. Dieselbe wurde von dem überschüssigen Bleioxyd abgesaugt, mit Salzsäure neutralisiert und im Exsiccator eingedunstet. Das erhaltene salzsaure Salz war nunmehr rein weiß, schmolz aber nicht mehr scharf; zwischen 169° und 185° trat unter Schäumen Zersetzung ein. Da die erhaltene Menge zur Analyse zu gering war, führte ich sie in das Platindoppelsalz über. Dasselbe verwitterte wieder sehr rasch an der Luft.

0,1706 g der getrockneten Verbindung gaben 0,0546 g Pt = 32,12%. Der Platingehalt stimmt also auf Glycocyaminplatinchlorid = 32,05% Pt.

Bei den vorstehend aufgeführten Untersuchungen hat sich somit nirgends eine Verschiedenheit zwischen der nach der Methode von Strecker und der nach dem Verfahren von Nencki und Sieber dargestellten Guanidinessigsäure ergeben. Beide Verbindungen sind somit identisch.

Löslichkeitsbestimmung der beiden Guanidinessigsäuren.

Ich führte die Löslichkeitsbestimmung bei beiden Säuren in folgender Weise aus:

Je 0,5 g wurden in zwei weiten Reagensgläsern in 20 ccm heißem Wasser gelöst. Die beiden Gläser stellte ich dann in ein Becherglas mit Wasser von 15—17° und ließ unter häufigem Umrühren der beiden Lösungen 24 Stunden lang stehen. Nach dieser Zeit filtrierte ich durch zwei trockne Filter in zwei gewogene Wäge-

gläschen, bestimmte die Menge der filtrierten Lösung und nach dem Verdunsten des Wassers und nachfolgendem Trocknen bei 100° bis zur Gewichtskonstanz den Verdunstungsrückstand. Ich fand auf diese Weise die Löslichkeit der Guanidinessigsäure dargestellt nach:

Strecker:	Nencki und Sieber:
I.	I.
17,5566 g Lösung hinterließen 0,0908 g Rückstand.	16,3258 g Lösung gaben 0,0674 g Rückstand.
Löslichkeit: 1:192,3.	Löslichkeit: 1:212,7.
II.	II.
17,6606 g Lösung hinterließen 0,0850 g Rückstand.	18,1846 g Lösung gaben 0,0688 g Rückstand.
Löslichkeit: 1:206,7.	Löslichkeit: 1:263,2.
III.	III.
17,6080 g Lösung hinterließen 0,0802 g Rückstand.	17,1922 g Lösung gaben 0,0936 g Rückstand.
Löslichkeit: 1:219,8.	Löslichkeit: 1:269,3.

Die erhaltenen Zahlen stimmen unter sich nicht scharf überein, jedoch nähern sie sich dem Wert, welchen Nencki und Sieber fanden. Die gefundenen Werte lassen darauf schließen, daß die von Nencki und Sieber festgestellte Löslichkeit 1:226 die richtige ist und daß Strecker's Angabe 1:125 auf einem Irrtum beruht. Die bei obigen Bestimmungen beobachteten Differenzen finden vielleicht darin eine Erklärung, daß die Guanidinessigsäure Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen zeigt.

Spaltung der Guanidinessigsäure durch Baryumhydroxyd.

Beim Kochen von Kreatin und von Kreatinin mit Barytwasser erhielt Neubauer[1]), neben Ammoniak und Kohlensäure, Sarkosin und Methylhydantoin. Dieser Forscher vermutete daher, daß das Glycocyamin und das Glycocyamidin unter den gleichen Bedingungen Glycocoll und Hydantoin liefern würden. Diese Vermutung hat durch die nachstehenden Versuche eine Bestätigung gefunden.

Nachdem die Identität der Guanidinessigsäure von Strecker und von Nencki und Sieber durch die vorstehenden Versuche dargetan war, habe ich die zu dem nachstehenden Versuche und zur Darstellung größerer Mengen Glycocyamidin nötigen Mengen Guanidinessigsäure nur noch nach dem bequemeren Verfahren von Nencki und Sieber hergestellt. Bei der Ausführung des Spaltungsversuches hielt ich mich im wesentlichen an die Angaben, welche Neubauer über die Spaltung des Kreatins gemacht hat.

[1]) Liebigs Annalen 137, 294.

10 g umkrystallisierte Guanidinessigsäure wurden mit 100 g krystallisiertem Baryumhydroxyd und 250 ccm Wasser, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, gekocht, bis die anfänglich heftige Ammoniakentwickelung fast ganz aufgehört hatte. Darauf wurde mit Wasser verdünnt, von dem gebildeten Baryumkarbonat abgesaugt, und in das heiße Filtrat ca. 12 Stunden lang Kohlensäure eingeleitet. Eine vollständige Ausfällung des Baryts war jedoch hierdurch nicht zu erreichen. Das ausgeschiedene Baryumkarbonat wurde daher abgesaugt und gut mit heißem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat reagierte kaum noch alkalisch, gab aber mit Schwefelsäure noch eine starke Fällung von Baryumsulfat. Ich fällte daher das noch gelöste Baryum mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Ueberschuß, filtrierte das Baryumsulfat ab und dampfte das Filtrat in einer Platinschale auf dem Wasserbade bis zum Sirup ein. Beim Erkalten schieden sich in demselben feine Nädelchen aus, auf welche ich jedoch zunächst keine Rücksicht nahm. Den Sirup machte ich mit verdünnter Schwefelsäure stark sauer und verrieb ihn mit einer größeren Menge absoluten Alkohols. Dabei schieden sich reichlich Kryställchen aus. Dieselben wurden abgesaugt und mit absolutem Alkohol gut nachgewaschen. Ein Versuch, diese durch absoluten Alkohol gefällten Kryställchen aus verdünntem Alkohol umzukrystallisieren, zeigte, daß derselbe auch beim längeren Kochen nur eine ganz geringe Menge löste. Ich krystallisierte dieselben daher aus wenig Wasser um. Hierbei erhielt ich als erste Krystallisation schwefelsäurehaltige rhombische Tafeln (ca. 1,2 g). Die Krystalle der 2. und 3. Krystallisation (0,95 resp. 0,6 g) waren ebenfalls schwefelsäurehaltig, sahen aber etwas anders aus als die der 1. Krystallisation. In der Mutterlauge der 3. Krystallisation löste ich den Rückstand, welcher beim Verdunsten des verdünnten Alkohols, aus welchem ich anfänglich versucht hatte, die erhaltene Ausscheidung umzukrystallisieren, zürückblieb und erhielt als 4. Krystallisation ca. 0,45 g ziemlich derber, schwefelsäurefreier Prismen von sauerer Reaktion, welche unter Aufschäumen bei 171—173° schmolzen.

War die Spaltung der Guanidinessigsäure analog der Spaltung des Kreatins verlaufen, dann mußten die durch absolutem Alkohol ausgefällten Krystalle aus Glycocollsulfat bestehen, während in dem absoluten Alkohol Hydantoin oder Hydantoinsäure gelöst enthalten sein konnte. Nach Horsford[1]) bildet jedoch das Glycocoll eine ganze Reihe Sulfate von dem verschiedensten Gehalt an Schwefelsäure. Zur Identifizierung bestimmte ich den Schwefelsäuregehalt der 3 beim Um-

[1]) Liebig's Annal. 60, 24.

krystallisieren aus Wasser erhaltenen Krystallisationen, welche sämtlich krystallwasserfrei waren.

I. Krystallisation.	II. Krystallisation.	III Krystallisation.
0,2654 g = 0,1886 g $BaSO_4$ = 24,41% SO_3.	0,2112 g = 0,0712 g $BaSO_4$ = 11,58% SO_3.	0,2042 g = 0,0704 g $BaSO_4$ = 11,84% SO_3.
0,1486 g = 0,1056 g $BaSO_4$ = 24,41% SO_3.		

Nach Horsford existiert ein Sulfat des Glycocolls mit 24,4% SO_3 Gehalt, welchem nach den heutigen Formeln die Zusammensetzung $3\,C_2H_5NO_2 \cdot H_2SO_4$ (= 24,77% SO_3) zukommt. Die beiden anderen, von mir erhaltenen Sulfate, führt dieser Autor nicht an. — Zur weiteren Charakterisierung des Glycocolls führte ich zunächst das Sulfat von 24,41% SO_3 Gehalt durch die berechnete Menge Baryumhydroxyd in die freie Verbindung über. Das Filtrat von dem Baryumsulfat schmeckte süß und lieferte, mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd gekocht, ein intensiv blau gefärbtes Filtrat, aus welchem beim Erkalten blaue Nadeln anschossen. Die Mutterlage derselben lieferte beim Vermischen mit starkem Alkohol noch eine weitere Ausscheidung desselben Kupfersalzes.

0,2634 g desselben verloren bei 130° getrocknet 0,0206 g an Gewicht = 7,82%.
0,2017 g in derselben Weise getrocknet verloren 0,0159 g = 7,88%.
0,1898 „ „ „ „ „ „ 0,0159 „ = 8,16 „.
0,1743 g des wasserfreien Salzes = 0,0650 g CuO = 37,30%.

Berechnet für $(C_2H_4NO_2)^2Cu$ = 37,54% CuO.
für $(C_2H_4NO_2)^2Cu + H_2O$ = 7,92% H_2O.

Die beiden anderen Sulfate von 11,58 resp. 11,84% SO_3 Gehalt zerlegte ich gleichfalls mit Baryumhydroxyd und erhielt dabei Krystalle, welche intensiv süß schmeckten und deren wässerige Lösung mit Eisenchloridlösung eine Rotfärbung und mit Phenol und Natriumhypochloridlösung eine Blaufärbung gaben, die somit ebenfalls aus Glycocoll bestanden.

Damit ist erwiesen, daß bei der Spaltung der Guanidinessigsäure mit Barythydrat Glycocoll gebildet wird.

Der absolute Alkohol, durch welchen das Glycocollsulfat ausgeschieden, resp. nachgewaschen worden war, wurde zunächst unter Wasserzusatz eingedampft, bis der Alkohol verjagt war und zu der wässerigen Lösung alsdann Baryumkarbonat gegeben, um die überschüssige Schwefelsäure zu entfernen, wobei jedoch wiederum Baryum in Lösung ging. Das Filtrat vom Baryumkarbonat und -sulfat dampfte ich hierauf zum Sirup ein und ließ diesen mehrere Tage lang im Exsiccator stehen, ohne jedoch eine Krystallisation zu erzielen. Ich

löste daher die Masse von neuem in Wasser, entfernte das Baryum durch verdünnte Schwefelsäure und dampfte das Filtrat vom Baryumsulfat vorsichtig ein. Die Flüssigkeit zeigte am Rande sehr bald Neigung zum krystallisieren. Ich ließ sie daher langsam im Exsiccator erkalten und erhielt hierdurch gut ausgebildete Nadeln von sauerer Reaktion in einer Menge von etwa 1 g. Dieses Produkt schmolz ebenso wie die schwefelsäurefreien Krystalle der 4. Krystallisation unter Aufschäumen bei 171—173°. Mit Silbernitratlösung geben beide Krystallisationen nach dem vorsichtigen Neutralisieren mit Ammoniak weiße, krystallinische Niederschläge. Ich führte daher diese Krystallisationen in das Silbersalz über. Das im dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Salz verlor beim Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum nichts an Gewicht.

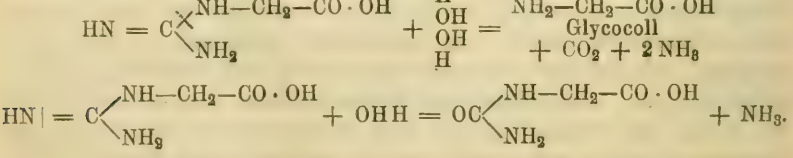
0,1604 g gaben 0,0765 g Ag = 47,69%.

Berechnet für Hydantoinsaures Silber $C_3H_5N_2O_3Ag$ 47,96%.

Aus der Bildung der Hydantoinsäure, welche in obiger Verbindung vorlag, erklärt es sich auch, warum sich das Baryum durch Kohlensäure nicht vollständig aus dem ursprünglichen Reaktionsprodukte entfernen ließ, da hydantoinsaures Baryum entstanden war. Nach den Angaben von Bayer krystallisiert das Baryumsalz nicht aus Wasser und hiermit steht im Einklang, daß die aus der absolut alkoholischen Lösung der Hydantoinsäure durch Eindampfen unter Wasserzusatz erhaltene Flüssigkeit nach dem Behandeln mit Baryumkarbonat nur einen nicht krystallisierenden Sirup lieferte.

In Richter's Lexikon der Kohlenstoffverbindungen ist der Schmelzpunkt der Hydantoinsäure bei 158° angegeben, während ich denselben bei wiederholter Bestimmung bei 171—173° gefunden habe. Nach Gries, Berl. Ber. 2, 107, schmilzt die Hydantoinsäure bei etwa 160°, nach Weidel & Roethner, Monatsh. f. Chem. 17, 189, bei 153—156° unter Zersetzung. Bei einer Probe Hydantoinsäure, die nach den Angaben von Gries durch Schmelzen von Harnstoff mit Glycocoll von mir dargestellt war, fand ich den Schmelzpunkt bei 170°.

Als Spaltungsprodukte der Guanidinessigsäure werden beim Kochen mit Barythydrat somit Ammoniak, Kohlensäure, Glycocoll und Hydantoinsäure gebildet:



B. Glycocyamidin.

Die Ueberführung des Glycocyamins (der Guanidinessigsäure) in Glycocyamidin kann sowohl durch Schmelzen des Hydrochlorids, als auch durch Erhitzen desselben mit rauchender Salzsäure bewirkt werden.

I. Durch Erhitzen auf 160—170°.

10 g salzsaure Guanidinessigsäure wurden in einem weiten Reagensglase im Schwefelsäurebade mit aller Vorsicht auf 160—170° erhitzt. Das Salz schmolz hierbei unter Wasserabgabe zu einer lebhaft schäumenden, intensiv dunkelrot gefärbten Flüssigkeit, welche nach etwa halbstündigem Erhitzen wieder fest wurde und sich dabei dunkelviolett färbte. Bei diesem Punkte unterbrach ich das Erhitzen. Die erkaltete Schmelze wurde hierauf in Wasser gelöst und die Lösung direkt mit frisch gefälltem Bleihydroxyd gekocht, bis alle Salzsäure entfernt war[1]). Ich erhielt auf diese Weise eine sehr stark alkalisch reagierende, schwach nach Ammoniak riechende Flüssigkeit, welche etwas Blei gelöst enthielt. Letzteres wurde durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Filtrat vom Schwefelblei auf ein kleines Volum eingedampft und diese Lösung schließlich zur Krystallisation beiseite gestellt. Es schieden sich große, gelb gefärbte, warzen- oder sternförmige Drusen aus, auf deren Unterseite noch Kryställchen von Guanidinessigsäure saßen. Außer den Drusen hatte sich noch reichlich ein gelbliches, mikrokrystallinisches Pulver abgeschieden. Dieses sowohl, wie die Drusen zeigten stark alkalische Reaktion.

Die Drusen wurden aus Wasser umkrystallisiert, wobei ich das freie Glycocyamidin teils in den von Strecker beschriebenen Blättchen, teils wieder in Drusen enthielt. Beide Formen waren schwach gelb gefärbt.

0,2760 g verloren bei 100° nichts an Gewicht und gaben 0,1324 g H_2O und 0,3647 g CO_2.

Gefunden:	Berechnet für $C_3H_5N_3O$:
H = 5,37	H = 5,08%
C = 36,05	C = 36,31 „

[1]) Das bei diesem Versuche und bei den folgenden verwendete $Pb(OH)^2$ stellte ich dar durch Fällen von 200 g Bleiacetat mit Kaliumhydroxyd in geringem Ueberschuß. Ich goß die Lösung des Kaliumhydroxyds in die Bleiacetatlösung und erwärmte noch einige Zeit auf dem Dampfbade. Das $Pb(OH)^2$ wurde durch Dekantieren sorgfältig ausgewaschen und noch feucht verwandt. Mit einem solchen $Pb(OH)^2$ gelingt die Zerlegung des Chlorids ziemlich rasch, während geschlämmtes Bleioxyd nur sehr langsam auf Glycocyamidinhydrochlorid einwirkt und die Salzsäure nicht vollständig bindet.

II. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 140°.

Da Kreatin durch Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure glatt in salzsaures Kreatinin verwandelt werden kann, so lag es nahe, bei dem nächst niedrigern Homologen desselben, der Guanidinessigsäure, einen Versuch in dieser Richtung anzustellen.

Ein einfaches wiederholtes Eindampfen der Guanidinessigsäure mit konzentrierter Salzsäure führte jedoch nicht zum Ziele. Die erhaltenen Krystalle zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Wasser noch den Schmelzpunkt der unveränderten salzsauren Guanidinessigsäure.

Ich schmolz daher 1 g salzsaure Guanidinessigsäure mit 5 ccm rauchender Salzsäure in ein Rohr ein und erhitzte dasselbe drei bis vier Stunden lang auf 130—140°. Die erhaltene dunkelgelb gefärbte Lösung wurde alsdann in einer Krystallisierschale zur Trockne verdampft und der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt der erhaltenen Krystalle war unscharf; bei 170° begannen sie zu erweichen, bei 200° waren dieselben geschmolzen.

0,1978 g gaben 0,2004 g AgCl = 25,76% HCl.

Berechnet für

salzsaures Glycocyamidin	salzsaure Guanidinessigsäure
$C_3H_5N_3O$, HCl:	$C_3H_7N_3O_2$, HCl:
26,88%	23,78% HCl.

Eine Veränderung der Guanidinessigsäure war demnach eingetreten. Um zu entscheiden, ob Glycocyamidin entstanden war, führte ich das erhaltene salzsaure Salz in das Platindoppelsalz über, wobei ich die leicht verwitternden Krystalle des Glycocyamidinplatinchlorids enthielt.

0,2008 g des getrockneten Salzes lieferten 0,0636 g Pt = 31,68%.

Berechnet für

$(C_3H_5N_3O, HCl)^2PtCl_4$:	$(C_2H_7N_3O, HCl)^2PtCl_4$):
Pt = 32,05%	Pt = 30,23%.

Wie das Kreatininhydrochlorid wird auch das salzsaure Glycocyamidin durch Quecksilberchloridlösung bei Gegenwart von Natriumacetat als Quecksilberdoppelsalz gefällt, während salzsaure Guanidinessigsäure unter den gleichen Bedingungen keine Fällung liefert.

Zur Gewinnung von glycocyaminfreiem Glycocyamidin erhitzte ich nach dieser Beobachtung von neuem 1 g salzsaurer Guanidinessigsäure mit 5 ccm rauchender Salzsäure auf 140°, löste den durch Eindampfen von freier Salzsäure zum größten Teil befreiten Rückstand in Wasser und versetzte diese Lösung mit konzentrierter Natriumacetatlösung und darauf mit Quecksilberchloridlösung im Ueberschuß. Der entstandene Niederschlag wurde alsdann abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, in Wasser suspendiert und mit Schwefel-

wasserstoff zerlegt. Das aus dem Filtrat vom HgS erhaltene salzsaure Salz enthielt 26,83% HCl.

0,2244 g desselben gaben 0,2368 g AgCl.

Das gewonnene Produkt bestand also aus salzsaurem Glycocyamidin.

Größere Mengen salzsaures Glycocyamin lassen sich jedoch nur sehr schwer einigermaßen quantitativ in salzsaures Glycocyamidin durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure im Druckrohr überführen, so daß zur Darstellung von Glycocyamidin das Schmelzverfahren nach Strecker mehr zu empfehlen ist. Bei einiger Uebung ist der Punkt, wo, um einer weiteren Zersetzung vorzubeugen, das Erhitzen unterbrochen werden muß, leicht zu erkennen. Die Wasserabspaltung ist beendet, sobald die Schmelze wieder fest geworden ist und einen violetten Farbenton annimmt.

Ich habe auch versucht, das salzsaure Glycocyamidin mit feuchtem Silberoxyd zu zerlegen. Dieses Verfahren ist jedoch nicht zu empfehlen, da einesteils die Salzsäure erst durch einen sehr großen Ueberschuß von Silberoxyd entfernt wird, anderenteils große Mengen von Silber in Lösung gehen und sich weiter auch noch eine unlösliche Silberverbindung des Glycocyamidins bildet.

Ich benutzte zu diesem Versuche den durch Behandlung von 5 g salzsaurer Guanidinessigsäure mit rauchender Salzsäure erhaltenen, von der freien Salzsäure durch Eindampfen befreiten Rückstand. Derselbe wurde mit Wasser aufgenommen und feuchtes Silberoxyd hinzugegeben. Es trat zunächst kaum eine Umsetzung ein, das Silberoxyd färbte sich kaum weißlich. Durch Zugabe sehr großer Mengen von Silberoxyd gelang es jedoch schließlich, die Salzsäure zu entfernen. Die von dem Silberniederschlage abgesaugte Flüssigkeit reagierte alkalisch; der Rückstand wurde sorgfältig ausgewaschen. Beim Behandeln der alkalischen Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff fiel eine bedeutende Menge von Schwefelsilber aus, jedoch hinterließ das Filtrat von demselben beim Verdunsten nur einen geringen, der Menge des angewandten Ausgangsmaterials in keiner Weise entsprechenden Rückstand. Ich suspendierte daher den abgesaugten Silberniederschlag in Wasser und zerlegte ihn durch Schwefelwasserstoff. Das Filtrat vom Schwefelsilber lieferte nach dem Verdunsten ein salzsaures Salz in erheblicher Menge. Dasselbe wurde aus Wasser umkrystallisiert.

0,1890 g desselben verbrauchten zur Ausfällung der Salzsäure (nach Volhard) 13,6 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$-Lösung = 26,24% HCl. Das ausgefällte Chlorsilber wog 0,1932 g = 26,00%.

Das Chlorid bestand demnach aus salzsaurem Glycocyamidin, (26,88% HCl), welches zunächst als Silberverbindung in den Silberniederschlag hineingegangen sein mußte.

Meine Versuche, das Glycocyamidin durch Abspaltung von Salzsäure aus dem Chloracetylguanidin zu erhalten, haben, wie schon früher erwähnt (siehe dieses Archiv 241, 473), zu keinem Resultat geführt. Während ich zunächst bei der Einwirkung von alkoholischen Ammoniak auf Chloracetylguanidin aus der Reaktionsmasse überhaupt keine krystallisierenden Körper isolieren konnte, gelang es mir später festzustellen, daß hierbei unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen das Molekül des Chloracetylguanidins zerlegt wird in Guanidin und Chloracetamid. Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt:

6 g salzsaures Chloracetylguanidin wurden in einer verschlossenen Flasche mit alkoholischem Ammoniak im Wasserbade bis zur Lösung erwärmt. Die Lösung schied beim langsamen Verdunsten Nadeln ab. Dieselben waren frei von Salzsäure, enthielten aber Chlor. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol schmolzen sie bei 118—119°.

0,1661 g geben 0,2535 g AgCl = 37,73% Cl.

Berechnet für $CH_2Cl \cdot CONH_2$:

37,97% Cl.

Die Mutterlauge von den Nadeln wurde zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Alkohol extrahiert. Die alkoholische Lösung lieferte beim Verdunsten im Exsiccator eine sirupöse Masse, aus welcher sich schließlich ein weißes Salz ausschied, welches sich durch sein Verhalten gegen Goldchlorid als Guanidinchlorhydrat erwies.

Einige Reaktionen des Glycocyamidins.

Verdünnte Eisenchloridlösung ruft in der Lösung des freien Glycocyamidins eine Rotfärbung hervor.

Silbernitrat- und Quecksilberchloridlösung veranlassen in einer Auflösung von freiem Glycocyamidin eine krystallinische Fällung. Quecksilberchlorid fällt bei Gegenwart von Natriumacetat auch die Lösung des salzsauren Glycocyamidins.

Chlorzink- und Kupferacetatlösung fällen die wässerige Lösung des freien Glycocyamidins nicht, auch nicht beim Zusatz von starkem Alkohol.

Versetzt man eine Lösung von freiem Glycocyamidin mit einigen Tropfen verdünnter Nitroprussidnatriumlösung und einigen Tropfen Natronlauge, dann entsteht eine schwach gelbrote Färbung, welche beim Ansäuern mit Essigsäure in ein beständiges Rot übergeht.

Fügt man zu der Lösung des freien Glycocyamidins einige Tropfen wässeriger Pikrinsäurelösung und etwas Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgelb; beim Ansäuern mit Essigsäure tritt vorübergehend eine Rotfärbung ein.

Golddoppelsalz des Glycocyamidins.

Ein Golddoppelsalz des Glycocyamidins ist bis jetzt in der Literatur noch nicht beschrieben. Das normale Goldsalz, $C_3H_5N_3O$, $HAuCl_4$, scheint auch schwer in reinem Zustande zu erhalten zu sein, da es sehr leicht löslich ist. Es existiert außerdem noch ein Goldsalz von der Zusammensetzung $C_3H_5N_3O$, $AuCl_3$, welches sich schwerer löst, und das ich in analysenreinem Zustande in der Hand gehabt habe.

Versetzt man eine konzentrierte wässerige Lösung von salzsaurem Glycocyamidin mit wässeriger Goldchloridchlorwasserstoffsäure und läßt die Flüssigkeit im Exsiccator über Aetzkalk langsam verdunsten, so hinterbleibt schließlich ein strahlisch-krystallinischer Rückstand. Derselbe wurde zwischen Fließpapier abgepreßt und getrocknet. Das erhaltene Goldsalz konnte nicht bei 100° getrocknet werden, da durch Abgabe von Salzsäure kein konstantes Gewicht zu erzielen war.

0,2590 g des lufttrockenen Salzes gaben 0,1100 g Au = 42,47%.
Berechnet für $C_3H_5N_3O$, $HAuCl_4$ = 44,9% Au.

Beim Versuche, das Salz durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser rein zu erhalten, erstarrte die konzentrierte Lösung plötzlich zu einem Brei von kleinen blätterigen Krystallen. Dieselben verloren nach dem Abgießen und Trocknen zwischen Fließpapier bei 100° nichts an Gewicht.

0,1693 g lieferten 0,0825 g Au und 0,1804 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $C_3H_5N_3O$, $AuCl_3$:
Au 48,73	48,97%
Cl 26,35	26,41 „.

Der Schmelzpunkt der Blättchen lag bei 153—154°.

Silberverbindung des Glycocyamidins.

Versetzt man eine wässerige Lösung des Glycocyamidins, welcher einige Tropfen Ammoniak zugesetzt sind, mit Silbernitratlösung, so entsteht ein weißer, gallertartiger, sehr lichtempfindlicher Niederschlag, welcher nach dem Waschen mit wenig Wasser, Abpressen zwischen Tontellern und Trocknen die Zusammensetzung $C_3H_4N_3OAg$ besitzt.

0,2012 g verloren bei 100° nichts an Gewicht und gaben 0,1051 g Ag.

Gefunden:	Berechnet für $C_3H_4N_3OAg$:
Ag 52,34	52,37%.

Als ich das Filtrat von obigem Niederschlage mit Salpetersäure schwach ansäuerte und bei gelinder Wärme verdunstete, erhielt ich daraus kleine weiße Nädelchen, welche salpetersäurehaltig waren und 35,99% Ag enthielten.

Gibt man zu der konzentrierten wässerigen Lösung des Glycocyamidins, ohne Ammoniak hinzuzufügen, direkt Silbernitratlösung, so bleibt die Flüssigkeit zunächst klar; beim Reiben mit einem Glasstabe entsteht jedoch alsbald ein krystallinischer Niederschlag, der ebenfalls salpetersäurehaltig ist, und bei der Analyse 28,56% Silber ergab.

Ich habe diese silberärmeren, salpetersäurehaltigen Verbindungen nicht näher untersucht. Der Silbergehalt stimmt auf keine der folgenden Formeln, welche eventuell in Betracht zu ziehen wären.

$C_3H_5N_3O$, $AgNO_3$ (40,10% Ag).
$2(C_3H_5N_3O)$, $AgNO_3$ (29,31 „ „).
$C_3H_5N_3O$, HNO_3, $AgNO_3$ (32,57 „ „).

Methylierung des freien Glycocyamidins.

Die Methylierung des Glycocyamidins beanspruchte ein besonderes Interesse, da bei derselben die Möglichkeit gegeben war, zu einem Isomeren des Kreatinins zu gelangen.

Zu einem Vorversuche erhitzte ich 1 g freies Glycocyamidin mit 4 ccm Methylalkohol und 1,3 g Jodmethyl in einem zugeschmolzenen Rohre mehrere Stunden lang im Wasserbade. Das Glycocyamidin ging dabei fast ganz in Lösung; die Lösung war dunkelrot gefärbt. Sie wurde von dem Ungelösten abgegossen und der Rückstand mit Methylalkohol nachgewaschen. Die methylalkoholische Lösung lieferte beim freiwilligen Verdunsten zahlreiche rotgefärbte, aus feinen Nädelchen bestehende Drusen. Dieselben ließen sich gut aus Wasser umkrystallisieren und gingen dabei in rote Täfelchen über. Aus absolutem Alkohol krystallisierten letztere wieder in Nadeln. Durch Behandlung mit Tierkohle in wässeriger Lösung erhielt ich fast farblose Kryställchen; eine schwache Rosafärbung blieb jedoch bestehen.

0,1658 g der aus Wasser umkrystallisierten Verbindung verloren bei 100° nur 0,001 an Gewicht und gaben 0,1606 g AgJ.

Gefunden:	Berechnet für Glycocyamidinmethyljodid $C_3H_4(CH_3)N_3O$, HJ:
HJ 53,07	53,04%.

Das Glycocyamidinmethyljodid schmilzt bei 245° noch nicht.

Zur Orientierung, ob das entstandene Jodid isomer oder identisch sei mit jodwasserstoffsauren Kreatinin stellte ich eine kleine Menge desselben durch Auflösen von freiem Kreatinin in frisch bereiteter Jodwasserstoffsäure dar. Das erhaltene jodwasserstoffsaure Kreatinin war in Wasser sehr leicht löslich und krystallisierte erst nach dem Eindampfen auf ein ganz kleines Volum. Aus absolutem Alkohol krystallisierte es jedoch in Prismen und nicht in Nadeln. Sein Schmelzpunkt lag zwischen 194—195°.

Hiernach sind die beiden Salze nicht identisch.

Zur Darstellung größerer Mengen des Glycocyamidinmethyljodids wurde rohes Glycocyamidin, welches noch etwas Glycocyamin enthielt, verwandt. Ich erhitzte hierbei jedesmal je 10 g der Base mit 40 ccm Methylalkohol und 13 g Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden lang im Wasserbade. Die beigemengte Guanidinessigsäure bleibt zum Teil ungelöst zurück, zum Teil aber geht sie auch in Lösung. Die von dem Ungelösten getrennte Flüssigkeit wurde durch Eindampfen von dem Methylalkohol befreit und der krystallinische Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. Man erhält so das Glycocyamidinmethyljodid in rot gefärbten Krystallen. Die Mutterlaugen krystallisierten nicht mehr, sondern blieben sirupös. Durch Behandeln mit Chlorsilber wurde das Jod entfernt. Aus dem Filtrat vom Jodsilber erhielt ich farblose derbe Krystalle, welche sich durch eine Chlorbestimmung als salzsaure Guanidinessigsäure erwiesen. Zur weiteren Identifizierung wurde das Platindoppelsalz dargestellt.

0,1521 g der derben Krystalle gaben 0,1414 g $AgCl$ = 22,99 % Cl.

0,1577 g des Platinsalzes verloren bei 100° 0,0089 g = 5,65 % und gaben 0,0445 g Pt = 29,91 %.

Berechnet für salzsaure Guanidinessigsäure $C_3H_7N_3O_2$, HCl . 23,12 % Cl
„ „ das Platindoppelsalz $(C_3H_7N_3O_2, HCl)^2PtCl_4$. 30,25 „ Pt
„ „ 2 Mol. H_2O . . . . . 5,29 „ H_2O

Als ich gelegentlich die derben Krystalle mit Goldchlorid zusammenbrachte, erhielt ich ein Golddoppelsalz in sehr schönen Krystallen von Schmp. 173°, welches frei von Krystallwasser war.

0,2076 g derselben gaben 0,2094 g $AgCl$ und 0,0714 g Au.

0,2847 g = 0,1291 g Cl_2 und 0,0735 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für $(C_3H_7N_3O_2)^2$, $HAuCl_4$:
Cl	24,94	24,68 %
Au	34,4	34,33 „
C	12,37	12,53 „
H	2,88	2,46 „

Danach hat das Golddoppelsalz der Guanidinessigsäure eine anormale Zusammensetzung. In der Literatur ist ein Goldsalz noch nicht beschrieben.

Glycocyamidinmethylchlorid.

Dasselbe wird durch Umsetzung des Jodids mit Chlorsilber erhalten. Es krystallisiert aus Wasser in Nadeln, welche kein Krystallwasser enthalten.

0,1482 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° nur 0,008 g an Gewicht und lieferten 0,1415 g $AgCl$.

Gefunden:		Berechnet für $C_3H_4(CH_3)N_3O$, HCl:
HCl	24,41	24,36 %.

Beim Erhitzen im Capillarröhrchen schwärzt sich das Chlorid bei 200°, bei 245° ist es noch nicht geschmolzen.

Salzsaures Kreatinin krystallisiert aus Wasser mit einem Mol. Krystallwasser. Beim Erhitzen desselben im Capillarrohr trat erst bei 230—240° Zersetzung ein; einen scharfen Schmelzpunkt habe ich auch hier nicht feststellen können.

Methylglycocyamidinpikrat.

Versetzt man eine wässerige, mäßig konzentrierte Lösung des Glycocyamidinmethylchlorids mit Pikrinsäurelösung, so entsteht eine gelbe Fällung. Beim Erwärmen löst sie sich wieder auf und beim Erkalten scheiden sich gelbe Nädelchen aus. Beim Erhitzen der über Schwefelsäure getrockneten Nädelchen im Capillarrohr tritt bei 180° Zersetzung ein und bei 193° sind sie geschmolzen.

Eine wässerige Lösung von salzsaurem Kreatinin verhält sich gegen Pikrinsäurelösung ganz gleich. Den Schmelzpunkt des Kreatininpikrats fand ich bei 215°. (Pommerehne und Toppelins, Archiv der Pharmazie 1896), geben 212—213° an.

Platindoppelsalz des Methylglycocyamidins.
$[(C_3H_4(CH_3)N_3O, HCl)_2PlCl_4 + 2H_2O]$.

0,3 g des Glycocyamidinmethylchlorids wurden in ganz wenig Wasser gelöst und diese Lösung mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure und einigen Tropfen Salzsäure versetzt. Das Platindoppelsalz schied sich fast sofort in schönen Nadeln aus.

0,2558 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0144 g an Gewicht.
0,2414 g des wasserfreien Salzes gaben 0,0742 g Pt.

Gefunden:		Berechnet für wasserfreies Salz:	2 Mol. H_2O:
Pt	30,73	30,64 %	—
H_2O	5,63	—	5,36 %

Das wasserfreie Salz zersetzt sich im Capillarrohr bei 200°, ein Schmelzen findet dabei jedoch nicht statt. Das Platindoppelsalz des Kreatinins krystallisiert ebenfalls mit 2 Mol. Krystallwasser; es schmilzt bei 207°.

Golddoppelsalz des Methylglycocyamidins.
$C_3H_4(CH_3)N_3O, HCl, AuCl_3$.

Dasselbe wurde in analoger Weise wie das Platinsalz dargestellt. Die Goldchloridlösung rief jedoch nicht sofort eine Fällung hervor. Nach eintägigem Stehen im Exsiccator schieden sich jedoch sehr schöne tafelförmige Krystalle ab.

0,3022 g färbten sich beim Trocknen bei 100° dunkel. Nach vierstündigem Trocknen betrug der Gewichtsverlust 0,0046 g; der Glührückstand an Au wog 0,1314 g.

Gefunden:	Berechnet:
Au 43,48	43,52 %.

Berechnet auf lufttrockenes Salz.

Der Schmelzpunkt dieses Goldsalzes liegt bei 168°. Kreatiningoldchlorid schmilzt bei 182—185°.

Einige Reaktionen des Methylglycocyamidins.

Zu den Reaktionen verwendete ich eine wässerige Lösung des salzsauren Salzes. Die gleichen Reaktionen führte ich unter denselben

Reagenz	Salzsaures Methylglycocyamidin	Salzsaures Kreatinin
Phosphormolybdänsäure	wird gefällt	wird gefällt
Chlorzinklösung und Natriumacetat	wässerige Lösung wird nicht gefällt, auf Zusatz von starkem Alkohol tritt Fällung ein	wässerige Lösung wird gefällt, auch ohne Alkoholzusatz
einige Tropfen frisch bereitete sehr verdünnte Nitroprussidnatriumlösung und einige Tropfen Natronlauge	in der wässerigen Lösung tritt vorübergehend eine Rotfärbung auf. Beim Ansäuern mit Essigsäure färbt sich die Flüssigkeit dauernd karmoisinrot	in der wässerigen Lösung tritt rubinrote Färbung ein. Beim Ansäuern mit Essigsäure färbt sich die Flüssigkeit, namentlich beim Erwärmen, grün und wird schließlich blau
einige Tropfen wässerige Pikrinsäurelösung und einige Tropfen Natronlauge	die wässerige Lösung färbt sich vorübergehend gelbrot; nach dem Ansäuern mit Essigsäure bleibt die Flüssigkeit gelb	in der wässerigen Lösung tritt eine längere Zeit anhaltende Rotfärbung auf, welche durch Essigsäure in Gelb übergeht
Fehlingsche Lösung	auf Zusatz von einer wässerigen Lösung des salzsauren Methylglycocyamidins zu kalter Lösung tritt sofort eine Trübung ein, und die Mischung nimmt einen violetten Farbenton an. Beim Kochen wird die Flüssigkeit blauschwarz, und es scheidet sich ein dunkelbrauner Niederschlag aus	wässerige Kreatininhydrochloridlösung verändert in der Kälte Fehling'sche Lösung nicht. Beim längeren Kochen tritt Reduktion ein

Bedingungen zum Vergleich mit salzsaurem Kreatinin aus. Ich fand dabei, wie nachstehende Tabelle zeigt, daß sich das Methylglycocyamidin gegen die für Kreatinin bemerkenswerte Reagentien, Pikrinsäure und Nitroprussidnatrium sehr charakteristische Färbungen liefert, sich jedoch dabei anders verhält als Kreatinin. Es geht also auch hieraus hervor, daß das durch Methylierung des Glycocyamidins erhaltene Methylglycocyamidin und das Kreatinin nicht identisch, sondern nur isomer sind.

Zerlegung des Methylglycocyamidinjodids mit Silberoxyd.

Versetzt man die wässerige Lösung des Glycocyamidinmethyljodids unter Umrühren mit feuchtem Silberoxyd bis alles Jod ausgefällt ist, so entsteht eine stark alkalische Flüssigkeit, welche kleine Mengen Silber gelöst enthält. Wird das Silber durch Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat vom Schwefelsilber vorsichtig eingedunstet, so färbt sich die ursprünglich nur ganz schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit mit zunehmender Konzentration immer dunkler, zugleich nimmt die alkalische Reaktion der Flüssigeit mehr und mehr ab und schlägt schließlich in eine schwach sauere um. Bei genügender Konzentration erstarrt die Lösung beim Erkalten zu einer gelbroten, krystallinischen Masse. Die Färbung ist durch Behandlung mit Tierkohle nicht zu entfernen; aus verdünntem Alkohol krystallisiert der Körper ebenso wie aus Wasser. Zur Reinigung fällt man am geeignetsten die wässerige Lösung mit Aceton. Man erhielt den Körper dann als krystallinisches, nur schwach gelb gefärbtes Pulver. Er schwärzt sich bei 200° und schmilzt gegen 220° unter Zersetzung.

0,2058 g verloren bei 100° 0,0180 g an Gewicht = 8,75%.

0,1870 g des bei 100° getrockneten Körpers gaben 0,2490 g CO_2 und 0,1200 g H_2O.

Gefunden:	
C	36,32%
H	7,17 „

Berechnet für Methylglycocyamidin $C_3H_4(CH_3)N_3O$:		Methylglycocyamin $C_3H_6(CH_3)N_3O_2$:
C	42,42%	36,60%
H	6,23 „	6,91 „.

Aus dieser Analyse geht hervor, daß der durch Aceton gefällte Körper aus Methylglycocyamin (Methylguanidinessigsäure) besteht und mit dem Kreatin isomer ist. Es hat also beim Eindampfen der alkalischen, jedenfalls zunächst freies Methylglycociamidin enthaltenden Flüssigkeit eine Aufnahme von einem Mol.-Wasser stattgefunden, wodurch der Uebergang der stark alkalischen Reaktion in eine schwach

sauere eine Erklärung findet. Aus diesem Verhalten des durch Zerlegung des Methylglycocyamidinjodids mit Silberoxyd entstehenden freien Methylglycocyamidins beim Eindampfen in wässeriger Lösung geht weiter hervor, daß derselbe nicht identisch mit dem Kreatinin sein kann.

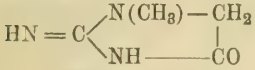
Durch Einwirkung von Salzsäure geht das freie Methylglycocyamin über in Glycocyamidinmethylchlorid.

0,5 g wurden mit 3 ccm Salzsäure (1,5 ccm konzentrierte Salzsäure + 1,5 ccm Wasser) 24 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre im Dampfbade erwärmt. Beim freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit wurden prismatische Krystalle erhalten. Dieselben wurden aus Wasser umkrystallisiert. Sie waren frei von Krystallwasser.

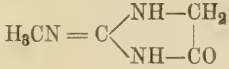
0,1328 g ergaben 0,1267 g AgCl = 24,26% HCl. Berechnet 24,36% HCl.

Spaltung des Methylglycocyamins durch Barythydrat.

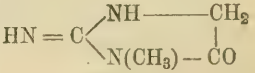
Für das bei der Methylierung des Glycocyamidins gebildete Methyl-Glycocyamidin kommen theoretisch folgende drei Formeln in Betracht.



Kreatinin, β-Methyl-



δ-Methyl-Glycocyamidin



γ-Methyl-

Von obigen Verbindungen kommt das Kreatinin, wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, nicht in Frage, es kann sich somit bei der vorliegenden Base nur um ein δ- oder γ-Methylderivat des Glycocyamidins handeln. Da das Kreatinin und das Kreatin nach Neubauer bei der Spaltung mit Barytwasser, Ammoniak, Sarkosin und β-Methylhydantoin liefert, so war zu erwarten, daß die gleiche Reaktion auch Aufschluß über die Natur der vorliegenden Base liefern würde. Das γ-Methylglycocyamidin bot die Möglichkeit zur Bildung von Ammoniak, Methylamin, Glycocoll und γ-Methylhydantoin, das δ-Methylglycocyamidin zur Bildung von Ammoniak, Methylamin, Glycocoll und Hydantoin, bezw. bei vorsichtiger Hydrolyse von Methylamin und Hydantoin.

Zur Prüfung dieses Verhaltens wurden 8 g Methylglycocyamin mit 80 g krystallisiertem Barythydrat und 250 ccm Wasser unter Ersatz des verdampfenden Wassers 3½ Stunden lang gekocht. Die gasförmigen Zersetzungsprodukte wurden in verdünnter Salzsäure aufgefangen.

Die erhaltene salzsaure Lösung derselben wurde eingedampft und der Rückstand über Aetzkali scharf ausgetrocknet. Die trockene Masse extrahierte ich mit absolutem Alkohol, verdunstete den Auszug zur Trockene und extrahierte nochmals mit absolutem Alkohol. Das beim

Verdunsten dieses zweiten alkoholischen Auszuges zurückbleibende Salz wurde zum Teil ins Gold- zum Teil ins Platindoppelsalz übergeführt, und bestand aus salzsaurem Methylamin.

0,2180 g des Pt-Salzes gaben bei 100° nichts ab und hinterließen 0,0908 g Pt = 41,65. Berechnet 41,3% Pt.

0,2114 g des bei 100° getrockneten Goldsalzes gaben 0,1122 g Au = 53,07%. Berechnet 53,14% Au.

Das Goldsalz verwitterte sehr rasch, infolgedessen fiel der Gehalt an Krystallwasser zu niedrig aus.

Der in Alkohol unlösliche Anteil bestand aus Chlorammonium, wie sich durch sein Verhalten auf Platinblech beim Erhitzen und gegen Platinchlorid zeigte.

Der Kolbeninhalt wurde in der Siedehitze 1½ Stunde lang mit Kohlensäure behandelt und das entstandene Baryumkarbonat abfiltriert. Das Filtrat wurde auf ein kleines Volum eingedampft. Da Baryum in Lösung war, entfernte ich dasselbe durch Schwefelsäure in ganz geringem Ueberschuß. Das Filtrat vom Baryumsulfat wurde zum Sirup eingedampft und darauf mit absolutem Alkohol verrieben. Die entstandene Fällung bestand aus Glycocoll. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser schmolzen die Krystalle bei 232—236°. Zur weiteren Kennzeichnung wurden sie ins Kupfersalz übergeführt.

0,2465 g derselben verloren bei 130° 0,0202 g = 8,19%.

0,2263 „ des getrockneten Salzes gaben 0,0855 g CuO = 37,78%.

Berechnet für

$(C_2H_4NO_2)^2Cu$:	$(C_2H_4NO_2)^2Cu + H_2O$:
CuO 37,54%	H_2O 7,92.

Die alkoholische Lauge von der aus Glycocoll bestehenden Fällung lieferte beim Eindunsten Krystalle, welche nach dem Umkrystallisieren aus H_2O bei 170—173° schmolzen und sauer reagierten. Sie wurden zum Teil in ein Silbersalz übergeführt.

0,1804 g derselben lieferten 0,0872 g Ag = 48,33%.

Berechnet für hydantoinsaures Silber $C_3H_5N_2O_3Ag$ 47,96%.

Wie bei der Spaltung der Guanidinessigsäure wurde auch hier der Schmelzpunkt der Hydantoinsäure zu 170—173° gefunden.

Als Spaltungsprodukte waren also festzustellen: Ammoniak, Methylamin, Glycocoll und Hydantoinsäure. Damit dürfte bewiesen sein, daß beim Methylieren des Glycocyamidins die Methylgruppe des H-Atom der Imidgruppe des Guanidins ersetzt.

Ueber das Verhalten des Methylglycocyamidins bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wird später von anderer Seite berichtet werden.

Anzeigen.

1/1 Seite zum Preise von M 50.—; 1/2 Seite zum Preise von M 30.—; 1/4 Seite zum Preise von M 20.—; 1/8 Seite zum Preise von M 10.—. Die Grundschrift ist Petit. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 4200 — M 10.—. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Signirapparat

allein. Erfindung des Pharmazeut.

J. Pospisil, Stefanau-Olmütz.

Unbezahlbar zum vorschriftsmässigen Signiren der Standgefässe, Schubladen, Preisnotiren etc. liefert schöne, dauerhafte Schilder in allen vorkommenden Grössen in schwarzer, rother und weisser Schrift. **Muster gratis.** Andere Signirapparate sind Nachahmungen. [3

Extr. Filicis Ph. G. IV.

Frisch bereitet.

Dr. Weppen & Lüders,

Blankenburg a. Harz. [5

Schweisshemmend
THEODOR HAHN'S
FLÜSSIGE FORMALINSEIFE
Fl. à 250 gr. Mk. 1.30 durch die
" " 1000 " " 3.00 Apotheken.
TH. HAHN & Co. Schwedt a. O.

[6

Prof. Dr. Soxhlet's Nährzucker

reine **Dextrin-Maltose** mit Verdauungssalzen; ohne Abführwirkung; rationellster Zusatz zur Kuhmilch für die Ernährung gesunder und kranker Säuglinge, vom frühesten Lebensalter an, klinisch bewährt bei acuten und chronischen Verdauungsstörungen. Detailpreis der Büchse von 1/2 Kilo Inhalt **Mk. 1.50.**

Verbesserte Liebigsuppe in Pulverform. Die Büchse à 1/2 Kilo Inhalt **Mk. 1.50.**

Nährzucker-Kakao.

wohlschmeckendes, kräftigendes Nährpräparat für Kinder Kranke u. Genesende. Detailpreis der Büchse von 1/2 Kilo

In Apotheken und Drogeri

Nährmittelfabrik München G.m.b.

Diese Zeitschrift erscheint in zwanglosen monatlich einmal) in einem jährlichen 50 Bogen. Ladenpreis für den Jah

Alle Beiträge für das „Archiv" sind a

Archiv-Redak

Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. *E. Schmi* oder Herrn Geh. Med.-Rat Professor Dr. *H. Be* alle die Anzeigen u. s. w., überhaupt die A die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen

Deutschen Apotheker

Berlin C. 2, Neue Friedrichs

einzusenden.

Originalprodukte „Heyden“

von uns in die Medizin eingeführt:

Salicylsäure, salicylsaures Natrium, salicylsaures Wismut, Salol, Creosotal, Duotal, Xeroform, Orphol, Solveol, Itrol, Collargol, Acoin etc.

Neu: **Salocreol** und **Salit,**

zur äußerlichen Behandlung rheumatischer und neuralgischer Erkrankungen. **Salit** außerordentlich billig; **Salocreol** noch von spezieller Wirkung bei Erysipelas faciei, Lymphadenitiden und skrofulösen Drüsenanschwellungen.

Neu: **Gebrauchsfertige Nährklistiere**

nach Prof. Dr. Adolf Schmidt.

Neu: **Calodal,**

leicht assimilierbares Eiweißpräparat zur subkutanen, ganz besonders aber auch zur rektalen Ernährung und zur Darreichung per os als Kraftnährmittel.

Wir fabrizieren in bester Qualität **Acetylsalicylsäure,** in Substanz und als leicht zerfallende Tabletten. **Guajacol,** cryst. und liquid., **Benzonaphtol, Phenacetin, Lactophenin, Hexamethylentetramin, Diacetylmorphinum hydrochlor.** etc.

Chemische Fabrik von Heyden, Radebeul-Dresden.

von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

sämmtlicher Gefässe u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch

Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefässe.

Specialität: Einrichtung v. Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franco. [4

CHEMISCHE FABRIK COTTA

E. HEUER

COTTA-DRESDEN

empfiehlt als zuverlässigste Anaesthetica

her pro narcosi
oroform. puriss.

Marke E. H.

Zu beziehen durch die Medizinal-Drogenhäuser.

Druck von Denter & Nicolas, Berlin C., Neue Friedrichstrasse 43.

ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 242. Heft 9.
(Schluss des Bandes.)

BERLIN.
Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.
1904.

Ausgegeben den 24. Dezember 1904.

INHALT.

Seite

G. Korndörfer, Ueber das Kreatinin 641

C. Hartwich, Beiträge zur Kenntnis der Ipecacuanhawurzeln . 649

E. Feder, Ueber die Einwirkung von Alkaloiden auf gewisse Oxydationsvorgänge 680

E. Schmidt, Ueber die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung einiger Ammoniumbasen 705

Inhaltsverzeichnis 715

Eingegangene Beiträge.

E. Rupp und **Ph. Nöll,** Ueber die volumetrische Bestimmung des Quecksilbers in organischen Quecksilberpräparaten.

P. Echtermeyer, Ueber das ätherische Oel von Achillea nobilis.

H. Beckurts, Beiträge zur Kenntnis der Angosturabasen.

Derselbe, Ueber die Einwirkung von Brom auf Strychnin.

(Geschlossen den 17. XII. 1904.)

ICHTHYOL.

Der Erfolg des von uns hergestellten speziellen Schwefelpräparats hat viele sogenannte Ersatzmittel, wie z. B. **Litol, Isarol, Petrosulfol. Trasulfan, Thiolin. Ichthammon** etc. etc., hervorgerufen, welche **nicht** identisch mit unserem Präparat sind und welche obendrein unter sich verschieden sind, wofür wir in jedem einzelnen Falle den Beweis antreten können. Da diese angeblichen Ersatzpräparate anscheinend unter Mißbrauch unserer Markenrechte auch manchmal fälschlicherweise mit

Ichthyol

oder

Ammonium sulfo-ichthyolicum

gekennzeichnet werden, trotzdem unter dieser Kennzeichnung nur unser spezielles Erzeugnis, welches einzig und allein allen klinischen Versuchen zugrunde gelegen hat, verstanden wird, so bitten wir um gütige Mitteilung zwecks gerichtlicher Verfolgung, wenn irgendwo tatsächlich solche Unterschiebungen stattfinden.

Ichthyol-Gesellschaft

Cordes, Hermanni & Co.

Hamburg.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

180. Ueber das Kreatinin.

Von Dr. G. Korndörfer.

Erste Mitteilung.

(Eingegangen den 15. X. 1904.)

Im Jahre 1861 führte C. Neubauer[1]) das Kreatinin durch Einwirkung von Jodäthyl in Kreatininäthyljodid über, eine Verbindung, welche durch feuchtes Silberoxyd in eine nicht weiter äthylierbare Base der Formel $C_4H_7N_3O \cdot C_2H_5 \cdot OH + {}^1/_2 H_2O$ verwandelt wurde. Neubauer schloß hieraus, daß das Kreatinin als eine tertiäre, das Aethylkreatinin als eine quaternäre Base anzusprechen ist.

Nach den Beobachtungen, welche ich bei der Methylierung des Glycocyamidins machte (s. S. 634), muß diese Angabe von Neubauer überraschen, da der Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von Jodäthyl ein anderer zu sein scheint, als bei der Einwirkung von Jodmethyl. Zur Prüfung dieser Vermutung habe ich zunächst das Verhalten des Kreatinins gegen Jodmethyl studiert.

Das zu den nachstehenden Versuchen verwendete Kreatinin war aus Harn nach Angabe von Pommerehne[2]), welcher die Darstellungsmethode von Johnston vereinfachte, bereitet. Die Methylierung desselben geschah in analoger Weise, wie es Neubauer für die Aethylierung vorschreibt.

Zur Orientierung erhitzte ich zunächst 1 g fein zerriebenen Kreatinins mit 2 ccm Methylalkohol und 1,3 g Jodmethyl im geschlossenen Rohre im Wasserbade, bis das Kreatinin gelöst war. Die Lösung wurde alsdann auf dem Wasserbade eingedampft und der krystallinische Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Hierbei erhielt ich das Kreatininmethyljodid schon bei der ersten Krystallisation in farblosen schönen Nadeln. Die Mutterlauge gab nach dem Versetzen mit Aether bis zur eben bleibenden Trübung noch eine zweite Krystallisation. Die Mutterlauge hiervon verdünnte ich etwas mit absolutem Alkohol und überschichtete sie mit Aether; hierdurch erhielt ich weiter noch eine kleine Menge des Kreatininmethyljodids.

[1]) Annal. d. Chem. 120, 257.

[2]) Dieses Archiv 1896, 380.

Diese Nadeln schmolzen bei 212°; bei 200° trat bereits Bräunung ein. Die wässerige Lösung derselben reagierte schwach sauer. Bei 100° verloren sie nichts an Gewicht.

0,2720 g lieferten 0,2488 g AgJ.

Gefunden:	Berechnet für $C_4H_6(CH_3)N_3O$, HJ:
HJ 49,85	50,16 %.

Die für die folgenden Versuche notwendigen größeren Mengen Kreatininmethyljodid stellte ich in derselben Weise her, indem ich jedesmal 5 g Kreatinin in Arbeit nahm. Die äther-alkoholischen Mutterlaugen der 3. Krystallisation, welche keine weiteren Ausbeuten an Kreatininmethyljodid mehr lieferten, trübten sich beim weiteren Zusatz von Aether. Die Trübung rührte von der Ausscheidung eines rotbraunen Körpers her, welcher sich beim ruhigen Stehen in Form einer rotbraunen, öligen Flüssigkeit am Boden des Gefäßes ansammelte. Durch Lösen derselben in Wasser und Umsetzen des darin enthaltenen Jodids mit AgCl, habe ich ein äußerst leicht lösliches Chlorid daraus erhalten, welches 24,53 % HCl enthielt, und mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure ein Platinsalz mit einem Gehalt von 31,70 % Pt und 34,36 % Cl lieferte, welches bei 100° 5,93 % an Gewicht verlor. Das Chlorid bestand demnach aus salzsaurem Kreatinin, welches 24,36 % HCl enthält; Kreatininplatinchlorid enthält 2 Mol. Krystallwasser = 5,36% und 30,73% Pt, berechnet auf wasserfreies Salz.

In jener roten öligen Flüssigkeit muß demnach jodwasserstoffsaures Kreatinin enthalten gewesen sein. Dieses Salz habe ich, neben Kreatininmethyljodid, auch aus der mit Aether überschichteten Mutterlauge der 2. Krystallisation erhalten; neben Nadeln, scheiden sich beim Umkrystallisieren der 3. Krystallisation aus absolutem Alkohol auch Prismen aus, welche bei 195° schmelzen (s. S. 634). Neubauer hat bei der Aethylierung des Kreatinins ebenfalls kleine Mengen jodwasserstoffsaures Kreatinin erhalten.

Das Kreatininmethyljodid entsteht auch, wenn man Jodmethyl direkt auf Kreatinin, ohne Zusatz von Methylalkohol, einwirken läßt. Als ich 1 g fein zerriebenes Kreatinin mit 1,3 g Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr 6 Stunden lang auf 100° erhitzte, bestand der Rohrinhalt aus einer fest zusammengeballten krystallinischen Masse. An den Wandungen des Rohres saßen vereinzelt einige Nadeln. Das Reaktionsprodukt wurde in Methylalkohol gelöst und die Lösung verdunstet. Es krystallisierten Nadeln aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol bei 212° schmolzen.

0,2414 g gaben 0,2208 g AgJ = 49,84% HJ.
Berechnet für Kreatininmethyljodid 50,16%.

Kreatininmethylchlorid: $C_4H_6(CH_3)N_3O$, HCl. Ich habe dasselbe dargestellt durch Umsetzen des Jodids mit Chlorsilber. Es bildet farblose, große, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

0,1804 g verbrauchten zur Ausfällung der Salzsäure 10,9 ccm $^n/_{10}$ Silbernitratlösung.

Gefunden:	Berechnet:
HCl 22,03	22,27 %.

Golddoppelsalz: $C_4H_6(CH_3)N_3O$, HCl, $AuCl_3$. Zur Darstellung dieses Doppelsalzes löste ich 1 g Kreatininmethylchlorid in etwas Wasser und fügte Goldchloridchlorwasserstoffsäure hinzu. Es schieden sich hierbei sofort gelbe Nadeln ab. Dieselben wurden abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert. Die Mutterlauge gab auf weiteren Zusatz von Goldlösung abermals einen Niederschlag von Nadeln, welche aber etwas heller gefärbt waren als die erste Ausscheidung. Die Mutterlauge der 2. Krystallisation lieferte nach dem Eindunsten kleine gelbe Prismen. Diese drei Krystallisationen erwiesen sich als identisch. Bei 100° fand bei keiner ein Gewichtsverlust statt.

I. Krystallisation	II. Krystallisation	III. Krystallisation
Schmelzpunkt 174°	Schmelzpunkt 176°	Schmelzpunkt 172°
0,2142 g = 0,0914 g	0,1964 g = 0,0832 g	0,0976 g = 0,0412 g
Au = 42,67 %	Au = 42,36 %	Au = 42,12 %
	Berechnet: 42,78 %.	

Platindoppelsalz: $[C_4H_6(CH_3)N_3O, HCl]^2PtCl_4 + {}^1/_2 H_2O$. Dasselbe ist leichter in Wasser löslich als das Golddoppelsalz. Es krystallisiert in schönen roten Prismen mit $^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

1. 0,2014 g verloren bei 100° 0,003 g an Gewicht und lieferten 0,0580 g Pt.

2. 0,2253 g verloren bei 100° 0,0026 g an Gewicht und hinterließen 0,0648 g Pt.

3. 0,1617 g verloren bei 100° 0,0022 g an Gewicht.

	Gefunden: 1.	2.	3.	Berechnet:
H_2O	1,49	1,15	1,36	1,34 %
Pt	29,24	29,10	—	29,34 „.

Pikrat des Methylkreatinins. Versetzt man eine wässerige mäßig konzentrierte Lösung von Kreatininmethyljodid mit wässeriger Pikrinsäurelösung im Ueberschuß, so entsteht sofort ein gelber Niederschlag. Derselbe löst sich beim Erwärmen wieder auf; beim Erkalten

krystallisiert das Kreatininmethylpikrat in gelben Nädelchen aus. Dieselben schmelzen bei 183°.

Das freie Methylkreatinin.

Neubauer hat aus dem Kreatininäthyljodid die freie Base durch Zerlegen mit Silberoxyd gewonnen. In krystallisiertem Zustande erhielt er dieselbe jedoch nur bei Anwendung einer größeren Menge des Jodids. Die Analysen Neubauer's stimmen auf eine Ammoniumbase von der Formel $C_4H_7(C_2H_5)N_3O \cdot OH$, welche mit ½ Mol. Wasser krystallisieren soll. Aus dem Analysenbefund und der Tatsache, daß es ihm nicht gelang, die freie Base durch erneute Einwirkung von Jodäthyl nochmals zu äthylieren, schloß Neubauer, wie bereits erwähnt, daß das Kreatinin eine tertiäre und das Aethylkreatinin eine quaternäre Base sein müsse.

Ich habe diese Angaben bei dem Methylkreatinin nicht bestätigen können[1]). Das durch Zerlegen des Kreatininmethyljodids mit Silberoxyd sich bildende freie Methylkreatinin habe ich allerdings nicht in krystallisiertem Zustande erhalten können, sondern nur als sirupöse Masse, welche auch bei wochenlangem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure nicht krystallisierte. Ich habe jedoch das Kreatininmethylchlorid mit Kaliumkarbonat zerlegt und dabei alkalisch reagierende Nadeln erhalten von der Zusammensetzung $C_4H_6(CH_3)N_3O$, welche wahrscheinlich auch mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisieren.

Sowohl die durch Silberoxyd erhaltene, nicht krystallisierende freie Base, wie auch die durch Kaliumkarbonat erhaltene krystallisierte habe ich weiter mit Jodmethyl teils bei Gegenwart von Methylalkohol, teils ohne denselben erwärmt. Aus dem Reaktionsgemisch erhielt ich beim Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol stets nur kleine Mengen von Nadeln, welche unverändertes Kreatininmethyljodid waren. Wie bei der Methylierung des Kreatinins erhielt ich auch hier durch Aetherzusatz zu den Mutterlaugen der Nadeln eine größere Menge eines roten öligen Körpers. Aus diesem habe ich mit Hilfe von Platinchloridchlorwasserstoffsäure zwei Platinsalze isolieren können, von denen ich das eine sowohl durch seinen Platingehalt, als auch durch seinen Kohlenstoffgehalt als das Platindoppelsalz eines zweifach methylierten Kreatinins charakterisiert habe, während das zweite Platinsalz einen Platingehalt besitzt, welcher ungefähr auf das Platindoppelsalz eines dreifach methylierten Kreatinins stimmt. Ich hatte leider nicht genug Material, um dieses Salz noch genauer zu analysieren.

[1]) Aus der Tatsache, daß das Kreatinin durch salpetrige Säure in ein Nitrosoderivat übergeführt werden kann, welches in 2 isomeren Formen erhalten wird (Annalen der Chemie 133, 305) läßt sich bereits schließen, daß das Kreatinin sich eher wie eine sekundäre, als wie eine tertiäre Base verhält.

Zerlegung des Kreatininmethyljodids durch Silberoxyd.

Um mich über den Reaktionsverlauf zu orientieren, führte ich zunächst einen vorläufigen Versuch aus, indem ich 2 g des Jodids in Arbeit nahm. Dieselben wurden in Wasser gelöst und der Lösung vorsichtig feuchtes Silberoxyd hinzugegeben, bis alles Jod ausgefällt war. Ich erhielt hierbei eine gelb gefärbte, bitter schmeckende, stark alkalisch reagierende Flüssigkeit. Da ein wenig Silber in Lösung gegangen war, entfernte ich dasselbe durch Schwefelwasserstoff. Das Filtrat vom Schwefelsilber wurde auf ein kleines Volum eingedunstet und längere Zeit über Schwefelsäure im Vakuum aufbewahrt. Es trocknete hier zu einem festen Firnis ein, in welchem nur vereinzelt einige Kryställchen zu erkennen waren.

Ich nahm hierauf 10 g Kreatininmethyljodid in Arbeit und behandelte dieselben in derselben Weise. Bei diesem Versuche färbte sich das Filtrat vom Schwefelsilber beim Eindampfen intensiv rot; beim Stehen über Schwefelsäure im Vakuum erhielt ich eine rote, nicht krystallisierende, firnisartige Masse.

Zerlegung des Kreatininmethylchlorids durch Kaliumkarbonat.

3,5 g des Chlorids wurden in einer Schale mit 2 g Kaliumkarbonat (etwas mehr als der berechneten Menge) gemischt, das Gemisch wurde in Wasser gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Hierbei trat eine ziemlich bedeutende Kohlensäureentwickelung ein. Der Trockenrückstand wurde zerrieben und darauf mit absolutem Alkohol ausgekocht. Der alkoholische Auszug war chlorfrei und reagierte stark alkalisch. Das Extrahieren mit Alkohol setzte ich solange fort, bis der Auszug nicht mehr alkalisch reagierte. Die vereinigten alkoholischen Auszüge verdunstete ich zunächst zur Trockne. Der Rückstand war deutlich krystallinisch. Er wurde wieder mit absolutem Alkohol aufgenommen, die Lösung filtriert und langsam im Exsiccator verdunstet. Es schieden sich dabei nadelförmige Krystalle von stark alkalischer Reaktion aus. Die exsiccatortrockene Substanz zog jedoch an der Luft begierig Feuchtigkeit an. Beim Versuche, sie bei 100° zu trocknen, schmolz sie. Zur Elementaranalyse trocknete ich die Substanz daher über Schwefelsäure im Vakuum.

0,2050 g erlangten erst nach 8tägigem Aufenthalt im Vakuum ein konstantes Gewicht; sie verloren 0,0224 g = 11,2 %.

0,1779 g der getrockneten Substanz gaben 0,3102 g CO_2 und 0,1209 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_4H_7N_3O \cdot CH_3 \cdot OH$:	$C_4H_6(CH_3)N_3O$:
C 47,56	41,32	47,17 %
H 7,60	7,63	7,13 „.

Aus diesem Analysenbefund und aus der Tatsache, daß sich das Kreatininmethylchlorid bereits mit Kaliumkarbonat zerlegen läßt, geht hervor, daß dieses Methylkreatinin keine quaternäre Ammoniumbase sein kann.

Einwirkung von Jodmethyl auf Methylkreatinin.

I. Zu einem Vorversuche benutzte ich zunächst die aus 2 g Kreatininmethyljodid erhaltene nicht krystallisierende freie Base. Ich löste dieselbe in etwas Methylalkohol und erhitzte die Lösung mit 1 g Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre 3 Stunden im Wasserbade auf 100°. Die entstandene Lösung wurde verdunstet und der Rückstand wieder mit absolutem Alkohol aufgenommen. Beim langsamen Verdunsten des Alkohols schieden sich jedoch keine Kryställchen aus. Der Verdunstungsrückstand wurde abermals in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung in einem gut verschließbaren Gefäße mit Aether überschichtet. Nach mehrwöchentlichem Stehen hatten sich am Boden warzenförmige Kryställchen abgeschieden. Dieselben preßte ich zwischen Fließpapier und trocknete sie im Exsiccator. Sie schmolzen bei 192—195°.

0,1920 g lieferten 0,1694 g AgJ = 48,08 % HJ.
Berechnet für Kreatininmethyljodid $C_4H_6(CH_3)N_3O$, HJ 50,16 % HJ
für Dimethylkreatininjodid $C_4H_5(CH_3)^2N_3O$, HJ 47,55 „ „.

Der gefundene Jodwassergehalt läßt also keinen sicheren Schluß zu, ob eine weitere Methylierung stattgefunden hat oder nicht.

II. Ich behandelte nun die aus 10 g des Kreatininmethyljodids erhaltene, ebenfalls nicht krystallisierende freie Base ganz in derselben Weise. Aus der mit Aether überschichteten, absolut alkoholischen Lösung sammelten sich am Boden des Gefäßes nach längerer Zeit nadelförmige Kryställchen. Ueber denselben befand sich eine rotbraune ölige Flüssigkeit. Die von dieser und dem Aether-Alkohol getrennten Krystalle wurden aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Sie schmolzen bei 210—212°.

0,3010 g verbrauchten zur Ausfällung des Jodwasserstoffs 11,75 ccm $^n/_{10}AgNO_3$-Lösung; das gefällte AgJ wog 0,2736 g.
Gefunden: Maßanalytisch . . 49,95 % HJ
Gewichtsanalytisch 49,56 „ „.

Die Nadeln bestanden also aus unverändertem Kreatininmethyljodid (50,16 % HJ).

Beim Umkrystallisieren derselben aus absolutem Alkohol hinterblieb eine kleine Menge sehr kleiner Kryställchen, welche auch beim längeren Kochen mit absolutem Alkohol nicht in Lösung zu bringen waren. Dieselben Kryställchen schieden sich auch zuerst aus der absolut

alkoholischen Lösung der Nädelchen aus. Ich sammelte sie für sich. Ihre Menge betrug jedoch nur ca. 0,1 g. Sie schmolzen bei 265° noch nicht. 0,0952 g lieferten 0,1026 g AgJ = 58,81 % HJ.

Bei diesem Versuche also habe ich eine weitere Methylierung des Kreatinins nicht feststellen können.

III. Zu einem weiteren Versuche nahm ich 1 g der durch Zerlegen des Kreatininmethylchlorids mit Kaliumkarbonat erhaltenen, krystallisierten freien Base und ließ diese fein zerrieben mit 3 ccm Jodmethyl in einem gut verschlossenen Präparatenglase zunächst bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Das Methylkreatinin färbte sich dabei rotbraun und floß zu einer zähen Masse zusammen. Nach 6 tägigem Stehen war die alkalische Reaktion noch nicht verschwunden. Ich erwärmte nun vorsichtig 5—6 Stunden lang auf 50—60°. Die alkalische Reaktion war nunmehr verschwunden. Unter dem Jodmethyl befand sich eine rotbraune ölige Flüssigkeit. Das überschüssige Jodmethyl wurde abgegossen und verdunstet; es hinterließ keinen bemerkenswerten Rückstand. Das rotbraune Reaktionsprodukt wurde in absolutem Alkohol gelöst. Aus der Lösung krystallisierte beim Verdunsten jedoch nichts aus. Ich nahm daher wieder mit absolutem Alkohol auf und überschichtete mit Aether. Nach 14 Tagen hatten am Boden des Glases sich einige kleine Kryställchen abgeschieden. Ueber denselben stand abermals eine rotbraune, ölige Flüssigkeit. Die Kryställchen wurden zwischen Fließpapier abgepreßt, mit Aetheralkohol nachgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Beim Erhitzen im Kapillarrohr trat bei 180° Gelbfärbung ein, bei 250° färbten sie sich dunkel ohne zu schmelzen. Zu einer Bestimmung des Jodwasserstoffgehaltes war ihre Menge zu gering.

Untersuchung der roten, öligen Flüssigkeiten.

Die bei Versuch II und III erhaltenen äther-alkoholischen Flüssigkeiten vereinigte ich. Sie trübten sich auf weiteren Aetherzusatz. Sie wurden daher in einer Glasstöpselflasche mit sehr viel Aether versetzt und längere Zeit ruhig stehen gelassen. Es schied sich noch eine beträchtliche Menge einer rotbraunen, sirupösen Flüssigkeit aus.

Dieselbe vereinigte ich mit der bei Versuch II und III erhaltenen Menge. In Wasser war sie leicht löslich. Zur Entfernung des Jods behandelte ich sie in wässeriger Lösung mit Chlorsilber in der Annahme, daß das Chlorid vielleicht leichter krystallisiere. Das war jedoch nicht der Fall. Die Lösung des Chlorids blieb beim Eindampfen sirupös. Eine Prüfung einer kleinen Menge der wässerigen Lösung des Chlorids mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure zeigte, daß dasselbe

ein Platinsalz lieferte. Ich versetzte daher die ganze Menge der Lösung mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure im Ueberschuß und fällte das Platinsalz zunächst mit Alkohol aus. Die Alkoholfällung krystallisierte ich aus salzsäurehaltigem Wasser, dem einige Tropfen Platinchloridlösung zugesetzt waren, um. Es resultierten in der Hauptmenge große, rotbraune, rhombische Oktaeder, daneben noch in geringerer Menge, kleine, mehr nadelförmige Krystalle. Dieselben wurden durch Auslesen getrennt und umkrystallisiert.

I. Die großen Krystalle.

Dieselben schmolzen bei 169—170°.

1. 0,2347 g verloren bei 100° nichts an Gewicht und lieferten 0,0667 g Pt.
2. 0,1031 g verloren bei 100° nichts an Gewicht und gaben 0,0288 g Pt.
3. 0,3713 g verloren bei 100° nichts an Gewicht und lieferten bei dem Verbrennen im Bleichromatrohr 0,1418 g H_2O und 0,2870 g CO_2.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$[C_4H_5(CH_3)^2N_3O, HCl_2]PtCl_4$:
Pt	28,42	28,02	—	28,15 %
C	—	—	21,08	20,81 „
H	—	—	4,27	3,49 „.

Aus der Analyse des Platinsalzes geht hervor, daß das Platindoppelsalz eines zweifach methylierten Kreatinins vorlag.

II. Die kleinen Krystalle.

Die Menge derselben reichte nach dem Umkrystallisieren leider nur zu einer Platinbestimmung.

0,1046 g verloren bei 100° nur 0,0005 g an Gewicht und gaben 0,0276 g Pt = 26,51 %.

Für Trimethylkreatininplatinchlorid $[C_4H_4(CH_3)^3N_3O, HCl]^2PtCl_4$, Mol.-Gew. 720,06 berechnen sich 27,05 %.

Es läßt sich hiernach nur vermuten, daß das Kreatinin hier vielleicht dreifach methyliert vorlag.

Diese Versuche, welche zunächst nur orientierenden Charakter tragen, werden fortgesetzt, sobald das Kreatinin wieder in größerer Menge dargestellt sein wird[1]).

[1]) Bei diesen weiteren Versuchen soll dann auch die Frage zur Entscheidung kommen, ob das Einwirkungsprodukt des Kaliumkarbonats auf Kreatininmethyljodid identisch ist mit dem, welches durch feuchtes Silberoxyd erhalten wird, sowie auch das Kreatininäthyljodid einer erneuten Prüfung unterzogen werden.
E. Schmidt.

Mitteilungen aus der pharmazeutischen Abteilung des Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich.

Beiträge zur Kenntnis der Ipecacuanhawurzeln.

Von C. Hartwich.

(Eingegangen den 25. X. 1904.)

Ich gebe im nachfolgenden eine Reihe von Mitteilungen über die Ipecacuanha, die sich im Laufe der Zeit bei mir angesammelt haben und die manchem, der sich mit dieser interessanten Droge gern beschäftigt, nicht unwillkommen sein werden.

I. Der Name der Droge.

Die unverhältnismäßig große Anzahl von südamerikanischen Pflanzen, deren Wurzeln unter dem Namen „Ipecacuanha" regelmäßig oder gelegentlich zu uns kommen, legt den Gedanken nahe, daß mit diesem Namen nicht eine einzige Pflanze oder Droge bezeichnet wird, sondern eine ganze Gruppe von solchen, die in den Augen der Eingeborenen, von denen die Namen stammen, etwas Uebereinstimmendes haben werden, und zwar vermutlich die Fähigkeit, Erbrechen zu erregen. Eine ähnliche Gruppe ist in Südamerika „Cundurango", und in Mittelamerika, aber auch in den nördlichsten Teilen von Südamerika „Guaco". Daß diese beiden Gruppen teilweise zusammenfallen, habe ich schon früher gezeigt[1]).

Eine Erklärung des Namens „Ipecacuanha" wird in der neueren pharmakognostischen Literatur meines Wissens nirgend gegeben (nur Schleiden gibt eine kurze Notiz darüber), eine solche befindet sich aber an einem nicht schwer zugänglichen Orte, nämlich in: „Martius, Beiträge zur Ethnographie und Sprachenkunde Brasiliens, 1867, II, S. 376". Flückiger[2]) ist diese Stelle bekannt gewesen, er findet aber die von Martius gegebene Ableitung des Namens wenig einleuchtend und übergeht sie daher. Ich bin freilich in Sachen der südamerikanischen Indianersprachen völlig Laie, glaube aber doch, daß die Pharmakognosie an der Erklärung, die ein so ausgezeichneter Forscher wie Martius gibt, nicht teilnahmlos vorübergehen sollte und teile sie daher mit. Die betr. Stelle bei Martius lautet: „Als ein besonders frappantes Beispiel, wie die ursprünglichen

[1]) Hartwich, Die neuen Arzneidrogen aus dem Pflanzenreiche 1897, S. 212 ff.

[2]) Flückiger, Pharmakognosie, 3. Aufl., 1891, S. 423.

Pflanzennamen der Tupis in Bildung und Bedeutung Veränderungen erfahren haben, mag nur eine der wichtigsten Heilpflanzen, die brasilianische Brechwurzel (Cephaëlis Ipecacuanha) dienen. Der Volksname dieser Pflanze ist nicht „Ipecacuanha", sondern „Poaya"; einige andere Pflanzen aus der Familie der Menispermaceae: Cissampelos glaberrima, ovalifolia, ebracteata dagegen wurden mit dem Namen „Pe-caá-guéne", d. i. „Kraut am Wege, das Brechen macht", bezeichnet. Dies Wort wird zuerst zusammengezogen in „Pe-ca-cuém", dann weiter verändert in „Picahonha". Nach der Aehnlichkeit dieser Wurzeln mit der echten (erst später zu allgemeiner Anerkennung gelangten) Brechwurzel wurde dann der Name auf diese übertragen und, um sie von den größeren Arten zu unterscheiden, wurde sie „I (klein) -pe-caa-guéne", daraus „Ipecacuanha", genannt.

Der noch im ganzen Lande gebräuchliche Name „Poaya" ist eine Zusammensetzung aus „Ҫepó (Sipó, Sipú)" und „Aya", was „Wurzel-Gegengift" bedeutet. Das Wort „Ayapana" (Eupatorium Ayapana Vent.) bedeutet ebenfalls: „Contra venenum". „Aioo" heißt im südlichen Dialekt: „heilen"". Ich möchte dazu noch ein paar Bemerkungen machen.

Martius bezeichnet den Namen als aus der Tupisprache stammend. Die Tupi sind ein in Brasilien wohnendes, ehemals weit verbreitetes Indianervolk, mit dem die Europäer frühzeitig in Berührung kamen. Es ist aber darauf aufmerksam zu machen, daß wir jetzt, besonders durch die Reisen v. d. Steinen's, wissen, daß Martius viele Stämme zu den Tupi rechnete, die nicht dazu gehören. Immerhin muß gesagt werden, daß sie auch in denjenigen Gebieten wohnen, wo die Ipecacuanha wächst.

Scheinbar gegen die von Martius gegebene Erklärung spricht es, daß wir diejenigen Pflanzen, die den Namen nach seiner Ansicht zuerst erhalten haben, nicht als Ipecacuanha kennen. Doch wird darauf hinzuweisen sein, daß sie offenbar der echten Ipecacuanha, die ja als „kleine Ipecacuanha" unterschieden wird, unähnlich sein werden, also keine Aussicht haben, als „Ipecacuanha" angenommen zu werden.

Dagegen zeigt die Erklärung des Namens, wie sie Martius gibt, daß die eingangs ausgesprochene Ansicht, daß mit dem Namen Ipecacuanha nicht eine einzige, sondern eine ganze Gruppe von Drogen bezeichnet ist, die etwas Gemeinsames, hier die Fähigkeit, Erbrechen zu erregen, haben, richtig ist.

Bei der Durchmusterung der von Martius (l. c.) mitgeteilten Wortverzeichnisse stößt man auf mehrere Namen, die auf den ersten Blick dazu anregen, sie mit der Ipecacuanha in Zusammenhang zu bringen, was aber nach der oben mitgeteilten Ableitung nicht richtig sein

dürfte. So führen den Namen „Ipé“ eine Reihe von Bignoniaceae, besonders der Gattung Tecoma, wie Ipé-peroba, Ipé-piranga, Ipé-tinga, Ipé-uva. Nicht uninteressant ist es, daß die in Frankreich viel gebrauchte Abkürzung des Wortes Ipecacuanha „Ipeca“ etwas ganz anderes, nämlich mehrere Vögel, namentlich Enten bezeichnet, von woher z. B. die Enten-Indianer „Ipecá-Tapuüia“ ihren Namen haben.

Neben dem Namen Ipecacuanha kommen in älteren Zeiten folgende vor, von denen der erste zweifellos, der zweite vielleicht derselben Abstammung ist: „Hypoucanna, Cagosanga, Bejuquille, Beguquelle, Beconquille, Beconguille, Beloculo“. Am interessantesten ist, daß Martiny[1]) den Namen „Picahonha“ aufführt, also eine der Zwischenformen, die ich eben nach Martius (Picaconha) nannte, gewiß ein bedeutungsvoller Beweis für die Richtigkeit seiner Ableitung. Die fünf letzten der soeben genannten Namen dürften sich wohl sämtlich ableiten vom spanischen „bejúco“, womit eine Schlingpflanze, eine Liane bezeichnet wird, z. B. „Bejúco de perro“ = Hundeliane, der Name einer Art Cundurango. Unter dem Namen „Beconquille“ kam die Ipecacuanha 1672 zuerst nach Europa.

Die Ableitung von bejúco erscheint auf den ersten Blick wunderlich, da ja Uragoga Ipecacuanha keine Schlingpflanze ist, und wir werden wohl annehmen müssen, daß auch dieser Name ursprünglich einer anderen Pflanze zukam und erst später auf unsere Pflanze übertragen wurde. Jedenfalls spricht aber zu Gunsten dieser Ableitung diejenige, die Martius von dem Namen „Poaya“ macht. Er setzt es zusammen aus „Çipó und aya“ (vergl. oben). Çipo bedeutet aber nicht nur „Wurzel“, sondern viel öfter eine seilartig sich schlingende Pflanze, also eine Liane. Die Bezeichnung Sipo und Çipo ist bei brasilianischen Pflanzen sehr häufig. Als portugiesische Bezeichnung der Droge hat Martiny (l. c.) „Raiz de Sipó“ (ferner Cypo de cameras)[2]). Unter dem Namen „Poaya und Poya“ kommt die echte Droge und ihre Substitutionen auch nach Europa: Poaja branca und Poaja da praya (Ionidium Ipecacuanha), Poajo do campo (Ionidium Payoa, Polygala angulata), Poaya alba, Poaya branca, Poaya preta (Richardsonia scabra), Poaya da hasta comprida (Borreria emetica Mart. (?), als Ipecacuanha nicht bekannt). Die Droge wurde zuerst bekannt durch den portugiesischen Mönch Michael Tristram, der sich zwischen 1570 und 1600 in Brasilien aufhielt. Er nennt sie „Ipgecaya und Pigaya“. Die Namen scheinen mir interessant zu

[1]) Martiny, Encyklopädie der med.-pharm. Naturalien- und Rohwarenkunde 1854, II, S. 503.

[2]) Hartwich, Bedeutung d. Entdeck. v. Amerika f. d. Drogenkunde 1892, S. 56.

sein, und besonders der erste aus einer Verschmelzung von „Ipecacuanha“ und „Poaya“ entstanden. Jedenfalls steckt in der zweiten Hälfte beider das „Aya“.

Eine dritte Gruppe von Namen ist: „Raiz de oro“ (spanisch) bei Martiny und „Mine d'or“ (französisch). Die Namen beziehen sich darauf, daß die Pflanze in dem sagenhaften Goldlande im Innern von Brasilien, dem Eldorado, wachsen sollte.

Vielleicht nimmt der greise Altmeister brasilianischer Drogenkunde, Dr. Teodoro Peckolt, einmal Veranlassung, uns über die interessanten Namen der Droge weiter zu belehren.

2. Der Bau der echten Droge und ihrer nächsten Verwandten.

Der eigenartige Bau der Ipecacuanha ist häufig untersucht und beschrieben worden. Ich will von den älteren Angaben nur weniges rekapitulieren. Nach Berg (1863) fehlt eine sekundäre Rinde, das Holz besteht ausschließlich aus prosenchymatischen Zellen. Wigand (1879) beschreibt die Rinde im wesentlichen richtig. Das Holz besteht ausschließlich aus Holzzellen, die sämtlich behöft — getüpfelt sind. Gefäße fehlen. Oudemans[1]) gibt eine Darstellung, die von den Resultaten meiner eigenen Untersuchung am wenigsten abweicht. Die Rinde läßt im innersten Teil Markstrahlen und Baststrahlen erkennen. Das Holz hat Gefäße, Tracheiden, Ersatzfasern und Parenchym. Vogl (1892) beschreibt die Rinde richtig. (Auf einen in fast allen älteren Beschreibungen sich findenden Irrtum gehe ich nachher ein.) Der Holzkörper zeigt einreihige Markstrahlen und Holzstrahlen, die aus Tracheen, Holzfasern und Parenchym bestehen. Arthur Meyer[2]) beschreibt die Rinde und unterscheidet im Holz zwei Elemente: Gefäße mit auffallend seitlich liegenden Perforationen und sklerotische Faserzellen, die meist mit Stärke gefüllt sind. Die Elemente sind radial angeordnet und die Faserreihen erscheinen wie Markstrahlen. In der „Wissenschaftlichen Drogenkunde“ werden die sklerotischen Faserzellen als Ersatzfasern bezeichnet und die Markstrahlen schärfer beschrieben: sie sind 1—4 Zellen breit und 5—12 Zellen hoch. Neben den Gefäßen finden sich einzelne Tracheiden. Tschirch und Oesterle (1895) geben die Beschreibung der Rinde wesentlich wie Vogl und Arthur Meyer. Das Holz enthält zwei durch Uebergangsglieder mit-

[1]) Oudemans, Handleiding tot de Pharmakognosie van het planten — en dierenrijk. Tweede Druk. 1880. Aanteekeningen op het systematisch — en pharmacognostisch-botanische gedeelte du Pharmacopoea Neerlandica 1854—56.

[2]) Arch. d. Pharm. 1883, XXI, S. 739. Wissenschaftliche Drogenkunde 1891, I, S. 268.

einander verbundene Zellformen, nämlich Ersatzfasern und Tracheiden. Unter den Tracheiden befinden sich solche, die an den Seitenwänden mittelst runder oder ovaler Löcher perforiert sind etc. Die Verff. führen dafür die Bezeichnung „gefäßartige Tracheiden" ein. „Gefäße kann man sie kaum nennen, da die Löcher mitten in der Wand liegen und als ein charakteristisches Merkmal der Gefäße die Perforation der Querwände zu betrachten ist etc." Echte Markstrahlen sind nicht ausgebildet, doch durchziehen den Holzkörper in radialer Richtung Zellzüge aus Ersatzfasern, die die Markstrahlen offenbar vertreten. Karsten[1]) unterscheidet im Holz markstrahlartig verlaufende, stärkeführende, dünnwandige Ersatzfasern und stärkefreie, dickwandige Gefäße; zwischen beiden finden sich alle möglichen Uebergänge. — Ich habe diese Uebersicht so kurz wie möglich gehalten, glaubte aber, sie nicht unterdrücken zu dürfen.

Ich selbst habe dem bisher Ermittelten nicht gerade viel Neues hinzuzufügen, glaube aber einiges etwas schärfer präzisieren zu können.

Es ist in der Literatur ziemlich allgemeiner Gebrauch, bei der Rinde der Ipecacuanha zu unterscheiden zwischen Mittelrinde und Innenrinde, und zwar versteht man unter dem ersteren Namen jenen nach außen liegenden Teil der Rinde, der ausschließlich aus tangential gestrecktem Parenchym mit Stärke und Oxalatraphiden (und den primären Phloëmbündeln) besteht, unter dem letzteren Namen den zwischen dem ersteren und dem Kambium liegenden Teil, der Bündel von Siebröhren enthält und welcher vom Kambium gebildet wird.

Die letzteren bilden geschlossene radiale Strahlen nur in der Nähe des Kambiums, weiter nach außen liegen ganz vereinzelt im Parenchym kleine Bündel mit wenigen Siebröhren. Es ist danach schon schwer, eine Grenze zwischen Mittelrinde und Innenrinde zu ziehen.

Es scheint mir schon aus diesem Grunde am besten, diese Ausdrücke hier ganz zu vermeiden. — Der Ausdruck Mittelrinde wird als identisch mit primärer Rinde, und Innenrinde mit sekundärer Rinde gebraucht. Der letztere Begriff ist unzweideutig, da er denjenigen Teil der Rinde bezeichnet, der vom Kambium gebildet wird, wenn auch, wie ich schon sagte, die Abgrenzung nicht immer leicht ist. Anders ist es mit dem Begriff Mittelrinde oder primäre Rinde, und es herrscht in der Umgrenzung keine Uebereinstimmung unter den Botanikern. Am einfachsten ist es, der sekundären Rinde nur die primäre gegenüberzustellen und mit diesem Namen also alles zu bezeichnen, was außerhalb der sekundären Rinde liegt, natürlich abgesehen vom Kork. Danach reicht die primäre Rinde dann von der

[1]) Karsten, Lehrbuch d. Pharmakognosie d. Pflanzenreiches 1903, S. 41.

Epidermis bis zur Innengrenze der primären Phloëmteile. Oder man bezeichnet als primäre Rinde nur das Gewebe von der Epidermis bis zur Endodermis, läßt dann die Endodermis folgen, den Pericykel oder das Perikambium (die meist einfache Zellreihe innerhalb der Endodermis), worauf die primären Phloëmteile folgen. Man kann wohl sagen, daß die erstere Bezeichnung ihrer Einfachheit wegen den Vorzug verdient, natürlich unterscheidet man dann innerhalb der primären Rinde: Phloëm, Pericykel, Endodermis u. s. w.

Bei der Weiterentwickelung der Rinde der Wurzel durch Dickenwachstum ensteht am Kambium kollateral angeordnetes sekundäres Phloëm und Xylem und die primären Phloëmteile, die sich auf der Spitze der sekundären befinden, rücken nach außen. In vielen Fällen kann man sie dann dicht an der Endodermis noch sehen, wie z. B. bei Tubera Aconiti. Eine Zellvermehrung aus dem Pericykel zur Bildung von Parenchym findet gar nicht oder nur in ganz untergeordnetem Maße statt, dagegen entsteht der Kork der Wurzel normal aus dem Pericykel. Wenn sich eine Wurzel so entwickelt, so finden sich also die primären Phloëmteile dicht an der Peripherie innerhalb des Korkes, wenn sie nicht später durch Bildung von Borke abgestoßen werden.

Das trifft aber bei der Ipecacuanha nicht zu, hier liegt zwischen dem dünnen Kork und den ersten Phloëmteilen, die wir als primäre ansehen müssen, ein breites Parenchym, welches einen großen Teil der Rinde ausmacht und welches hauptsächlich die abnorme Dicke der Rinde bedingt. Da der Kork, wie ich schon sagte, aus dem Pericykel (Perikambium) entsteht und da die primären Phloëmteile ursprünglich an diesen grenzten (vergl. die instruktive Figur von Holfert in d. Z. 1889, XXVII, S. 494), so muß die ganze breite Parenchymmasse ebenfalls aus dem Pericykel entstanden sein, ohne aber aus dem Phellogen sich entwickelt zu haben, da sie in diesem Fall den Charakter eines Phelloderms haben müßte, was nicht der Fall ist. Wie Holfert beobachtet hat, wenn auch anscheinend nicht bei Ipecacuanha, teilen sich die Zellen des Pericykel durch eine tangentiale Wand, die obere wird zum Phellogen, die untere (innere) behält den Charakter des Pericykels und aus ihr muß das dicke, außerhalb des primären Phloëms liegende Parenchym hervorgehen. Holfert hat unzweifelhaft ein junges Stadium bei Ipecacuanha beobachtet an einer dünnen Nebenwurzel, bei der „eine wenigzellreihige Mittelrinde und 3—4 Reihen parallelipipedischer Korkzellen die Rinde bildeten". — Es ist nun sicher verführerisch, dieses Parenchym als „Mittelrinde" zu bezeichnen, trotzdem muß ich dem Widerstand leisten, denn es schiebt sich in die primäre Rinde hinein, da die innerhalb von ihm liegenden primären Phloëmteile noch zu dieser gehören. Man wäre dann gezwungen, außerhalb der

sekundären Rinde zu unterscheiden: Epidermis, Parenchym der primären Rinde, Endodermis, Kork mit Phellogen, Mittelrinde, primäres Phloëm, was so unübersichtlich wie möglich wäre. Man wird die Schicht wohl am besten: „perikambiales Rindenparenchym" nennen.

Wenn man also daran fest halten will, was aber nicht zu empfehlen ist, diesen Teil als Mittel- resp. primäre Rinde zu bezeichnen, so soll man sich doch bewußt sein, daß er erst sekundär aus dem Pericykel entstanden ist.

Ein zweiter Punkt, den ich erörtern möchte, betrifft das Stärkemehl der Wurzel. Dasselbe ist besonders für die Beurteilung des Pulvers von Wichtigkeit. Das Deutsche Arzneibuch fordert, daß der Durchmesser der größten Einzelkörner 0,012 mm (= 12 μ) nicht überschreite. Damit soll offenbar die Carthagena-Ipecacuanha ferngehalten werden, deren Teilkörner nach Moeller (Pharm. Post 1894, No. 16) bis 18 μ messen. Natürlich bleibt die Frage offen, ob die Größe der Einzelkörner mit der der Teilkörner der zusammengesetzten Körner zusammenfällt. Ich lasse zunächst einige weitere Angaben über die Größe der Körner bei der offizinellen Riosorte aus der Literatur folgen: Vogl[1]) nennt regelmäßig zusammengesetztes Amylum (16—20 μ). Arthur Meyer[2]) findet an der Peripherie der Rinde wenige kleinere, in der Mitte zahlreiche größere, meist zusammengesetzte Stärkekörner. Moeller[3]) spricht von kleinen zusammengesetzten Stärkekörnern (bis 12 μ), für welche die ungleiche Größe der Teile charakteristisch ist. Karsten[4]) findet, daß die in den inneren Parenchymzellen liegenden Stärkekörner erheblich kleiner sind, als die in den äußeren Parenchymschichten der Wurzeln, beide bestehen aus vielfach zusammengesetzten Körnern nebst kleineren Einzelkörnern. — Im Holz erwähnt er Stärke kleinster Form. Tschirch und Oesterle[5]) finden, daß die Stärke der Ersatzfasern (des Holzes) von der der Rinde nicht abweicht. Die Stärke der äußeren Rindenpartien pflegt kleiner zu sein und weniger zusammengesetzt. Die bald einfachen, bald zu zweien bez. zu mehreren zusammengesetzten Stärkekörner besitzen im Durchschnitt eine Größe von 5—9 μ. Koch[6]) macht sehr eingehende Angaben, die sich aber nur auf das Pulver beziehen: Einfache Körner 2—12, ausnahmsweise 14 μ, Doppelkörner 10—18 μ,

[1]) Vogl, Kommentar z. österr. Pharm. S. 382.

[2]) Arth. Meyer, Wissenschaftl. Drogenkunde I, 272.

[3]) Moeller, Leitfaden zu mikroskopisch-pharmakognostischen Uebungen 1901, S. 298.

[4]) Karsten, Lehrbuch d. Pharmakognosie d. Pflanzenreiches 1903, S. 41.

[5]) Tschirch u. Oesterle, Anatomischer Atlas d. Pharmakognosie I, S. 38.

[6]) Koch, d. mikroskopische Analyse d. Drogenpulver II, S. 177.

dreifach zusammengesetzte Körner 6—16 μ, Vielkörner 14—24 μ. Auf weitere Angaben Koch's habe ich noch zurückzukommen. Greenish und Collin[1]) nennen einfache und zusammengesetzte Körner aus 2—5 Teilkörnern. Die einfachen messen bis 15 μ.

Wie man sieht, weichen diese Angaben recht erheblich von einander ab und es schien daher nicht überflüssig, sie einer Nachprüfung zu unterziehen, wobei es erstens darauf ankam, festzustellen, ob die Forderung des Deutschen Arzneibuches den Tatsachen entspricht, d. h. ob in der Rio-Ipecacuanha keine Stärke vorkommt, deren Körner größer wie 12 μ sind, zweitens ob es möglich ist, durch Festsetzung einer solchen Grenze die Carthagena-Ipecacuanha fernzuhalten. Bei dieser Prüfung mußte auch die im Holz enthaltene Stärke berücksichtigt werden, da das Deutsche Arzneibuch dieses beim Pulvern nicht entfernen läßt. Daß diese Feststellung bei einer Droge, deren Pulver wohl meist fertig gekauft wird und in welchem die Stärke das unter dem Mikroskop bei weitem überwiegende Element ausmacht nicht unwichtig ist, liegt auf der Hand. Ich möchte hier den Wunsch einschalten, daß die Internationale pharmazeutische Konferenz, welche neuerdings eine so dankenswerte Rührigkeit entfaltet, festsetzt, ob das Pulver der Droge mit oder ohne Holz zu bereiten ist, da letzteres nur ganz wenig oder gar kein Emetin enthält. Neben diesen Feststellungen, die das Pulver betreffen, war es interessant, zu untersuchen, wie es sich mit der offenbar wechselnden Größe der Körner in der Rinde verhält, nach Arthur Meyer und Tschirch-Oesterle sind die der äußeren Rindenteile die kleineren, nach Karsten verhält es sich umgekehrt.

Neben der Prüfung von Pulvern und Querschnitten wurde so verfahren, daß Stücke der Wurzel in Wasser aufgeweicht wurden. Von diesen wurde der Kork abgekratzt und dann ebenso die äußersten Rindenpartien, die letzteren zur Untersuchung. Weiter wurde die ganze Rinde vom Holz abgeschält und ebenso von den innersten Teilen der Rinde etwas abgekratzt. Die Stärke in den mittleren Partien wurde auf dem Querschnitt, der in Wasser abgespült war, um lose aufsitzende Stärke zu entfernen, untersucht. Wie ich gleich sagen will, zeigte dieselbe Uebergänge in Form und Größe zwischen der „äußeren" und „inneren" Stärke, ich werde sie nicht weiter berücksichtigen. Zur Untersuchung der Stärke im Holz wurden abgeschälte Holzzylinder zunächst oberflächlich abgeschabt, um etwa anhaftende Rindenteilchen zu entfernen, und dann ebenfalls abgekratzt.

---

[1]) Greenish and Collin, An Anatomical Atlas of vegetable Powders 1904, S. 238.

Das Resultat bei der Rio-Ipecacuanha war nun folgendes: die Stärke der äußeren Rindenteile *(Taf. II, Fig. 8a)* läßt zwei Formen unterscheiden: 1. kleine, einfache und zusammengesetzte Körner, die Größe der einfachen Körner oder der Teilkörner der zusammengesetzten beträgt in der Regel 4—8 μ, die Anzahl der Teilkörner eines zusammengesetzten Kornes beträgt nach meinen Zählungen bis 5, ein Korn ist nicht selten erheblich größer wie die anderen. Die Größe der zusammengesetzten Körner habe ich bis 22 μ gefunden. Ich will hierbei bemerken, daß ich auf die Auffindung von möglichst reich zusammengesetzten Körnern keine besondere Sorgfalt verwertet habe, sondern nur gezählt, was gerade vorkam. Ich finde, daß diese Feststellung für das Pulver von geringer Wichtigkeit ist, da die Ipecacuanhastärke zu denjenigen gehört, die leicht in ihre Teilkörner zerfallen. 2. Neben den genannten Körnern finden sich vereinzelt rundliche Körner, fast immer einzeln, von nicht ganz kugeliger Form, die bis 12 μ messen.

Die Stärke der inneren Rinde *(Taf. II, Fig. 8b)* läßt dieselben zwei Formen erkennen, aber viel schärfer getrennt. Ich habe die zwei Formen bei der äußeren Stärke überhaupt erst unterschieden, nachdem ich sie bei der inneren gefunden hatte. 1. Kleine Einzelkörner und zusammengesetzte Körner, die Größe der zusammengesetzten Körner ist dieselbe wie bei der äußeren Stärke, die Anzahl der Teilkörner beträgt bis 7. 2. Der Durchmesser der großen Einzelkörner beträgt bis 20 μ. Sie heben sich außerordentlich scharf von denen der ersten Form ab und entsprechen jedenfalls den freilich viel kleineren Einzelkörnern der äußeren Stärke. Sie fallen auf durch den unregelmäßigen Umriß und die unregelmäßig höckerige Oberfläche, lassen, soweit ich gesehen habe, keinen zentralen Spalt erkennen wie die kleinen Körner und sind weniger lichtbrechend als diese. Koch (l. c. S. 180 f.) sind sie ebenfalls aufgefallen, er fand solche, die 24 μ und mehr messen. Er bezeichnet sie als aufgequollene, sehr substanzarme Körner und nimmt an, daß sie in das Pulver gelangen, wenn Abfälle geschnittener Rinde gepulvert werden, die zur Erzielung eines schönen Schnittes einer Vorbehandlung durch Dämpfen unterworfen sind, wobei die Stärke quellen muß. Ich kann selbstverständlich nicht in Abrede stellen, daß solche Abfälle in das Pulver gelangen, und daß solche in Wahrheit aufgequollenen Körner dann gefunden werden, muß sie aber von den genannten, die freilich im Aussehen auch durchaus an gequollene Körner erinnern, trennen. Daß es sich hier nicht um gequollene Körner handeln kann, geht daraus hervor, daß sie sich gerade in den innersten Teilen der Rinde finden. Für substanzarm kann ich sie auch nicht halten, sie verhalten sich gegen Jod und beim Polarisieren durchaus wie normale Stärke. Wie aus dem Mitgeteilten und einem Teil der reproduzierten Literatur-

angaben hervorgeht, stimmen die Angaben des Deutschen Arzneibuches mit der Wirklichkeit nicht überein. Die Stärke des Holzes *(Taf. II, Fig. 8c)* besteht aus kleinen Einzelkörnern oder wenig zusammengesetzten Körnern — ich habe nie mehr als drei Teilkörner gezählt. Die Einzelkörner messen bis 7 μ, die zusammengesetzen bis 10 μ. Die großen Einzelkörner der Rinde fehlen vollständig.

Da die Forderung einer bestimmten Größe der Stärkekörner den Zweck haben soll, die Carthagena-Ipecacuanha fernzuhalten, so erschien es nützlich, auch bei dieser die Stärke zu untersuchen. Das Resultat war folgendes: Die Stärke der äußeren Rinde *(Taf. II, Fig. 9a)* läßt dieselben beiden Typen erkennen wie Rio. Unter den zusammengesetzten Körnern habe ich keine gesehen, die mehr wie 5 Teilkörner haben, nach Moeller (Pharm. Post 1904, No. 16) kommen solche aus 8 und mehr Teilkörnern vor, ich will gern zugeben, daß sie sich bei noch anhaltenderem Suchen finden werden. Die Einzelkörner und Teilkörner messen bis 10 μ, die zusammengesetzten bis 18 μ. Die Körner des zweiten Typus, die größeren Einzelkörner, messen bis 18 μ, man findet selten Zwillingskörner von ihnen. Die Stärke der inneren Rinde *(Taf. II, Fig. 9b)* läßt dieselben Typen erkennen. Die kleineren und die zusammengesetzten Körner unterscheiden sich von denen der äußeren Rinde nicht, die Großkörner messen bis 22 μ. Sie sind nicht ganz selten zusammengesetzt, ich habe Zwillings- und Drillingskörner gefunden, die letzteren messen bis 32 μ. Ich bin nicht sicher, ob dies dieselben Körner sind, die Moeller (l. c.) anführt und von denen er sagt, daß sie bis 35 μ messen können. Nach ihm bestehen sie nämlich aus 8 und mehr Teilkörnern. Sehr auffallend ist der Unterschied gegenüber der Riowurzel in der Stärke des Holzes. *(Taf. II, Fig. 9c.)* Während ich dort die großen Körner gar nicht gefunden habe, sind sie hier relativ häufig, sie messen bis 22 μ und lassen zuweilen einen zentralen, gekreuzten Spalt erkennen. Dieses reichliche Vorkommen der großen Körner im Holz ist geeignet, in zweifelhaften Fällen, wo die äußere Betrachtung der Droge nicht ausreicht, sie als Rio oder Carthagena zu erkennen, Sicherheit zu schaffen.

Es fragt sich nun, ob es möglich ist, auf Grund der Stärke ein Pulver als Rio oder Carthagena zu bestimmen oder ob es sogar möglich ist, eine Untermengung von Carthagena unter Rio zu erkennen. Wir werden da mit den Maximalzahlen zu rechnen haben. Die größten Körner der Riowurzel sind die zusammengesetzten Körner der Rinde, ich habe bis 22 μ gemessen (Koch l. c. findet bis 24 μ), die großen Einzelkörner messen bis 20 μ (nach Koch l. c. 24 μ und mehr). Die großen Einzelkörner der Carthagenawurzel messen bis 22 μ, wenn sie zusammengesetzt sind bis 32 μ (nach Moeller l. c. vielleicht bis 35 μ).

Tatsächlich hat also die Carthagenawurzel größere Stärkekörner wie die Riowurzel, und zwar liegt der Unterschied in den „Großkörnern". Man muß aber die Grenze viel weiter hinaufrücken, wie es das Deutsche Arzneibuch tut, wenn es überhaupt möglich ist, eine scharfe Grenze zu finden. Nach meinen Messungen könnte man sagen, daß Rio keine Einzelkörner hat, die größer wie 20 μ sind. Diese Grenze würde aber nach Koch auf 24 μ und noch mehr erhöht werden. Da kein Grund vorliegt, diese Angaben unberücksichtigt zu lassen, so kann man schließlich nur sagen, daß im Pulver der Riowurzel nur ausnahmsweise Körner vorkommen dürfen, die größer wie 20 μ sind.

Ich habe in der Zeitschr. d. Allgem. österr. Ap.-V. 1894, No. 17 eine zweite Carthagena-Ipecacuanha beschrieben, die sich von der meist im Handel befindlichen durch die rotbraune Farbe und die Markstrahlen des Holzes, die sich normalen stark nähern oder normal sind, unterscheidet. Es lag nahe, sie in Bezug auf die Stärke mit der gewöhnlichen Carthagenawurzel zu vergleichen. Das Resultat ist folgendes gewesen. Qualitativ ist die Stärke in der Rinde beider Sorten gleich, doch sind in der äußeren Rinde *(Taf. II, Fig. 10a)* die großen Einzelkörner relativ zahlreich. Einen deutlichen Unterschied zeigt das Holz *(Taf. II, Fig. 10c)*, die größten Körner messen nicht mehr wie 15 μ (gegen 22 μ der gewöhnlichen Carthagena), zusammengesetzte Körner sind häufig. Jedenfalls kann man sagen, daß die Stärke beider Sorten der Carthagenawurzel nicht identisch ist, und daß das ein Grund mehr ist, die rotbraune Carthagena als besondere Sorte abzutrennen.

Ich möchte dann weiter einige Bemerkungen machen über den Bau des Holzes der offizinellen Wurzel. Zu Eingang dieses Abschnittes habe ich aus der neueren Literatur eine Anzahl von Angaben darüber zusammengestellt und füge die Angabe des Deutschen Arzneibuches hinzu. Danach besteht das Holz allein aus den in der Längsrichtung der Wurzel gestreckten, dickwandigen, verholzten Ersatzfasern, mit schräg gestellten, spaltenförmigen Tüpfeln und aus Tracheen, deren Glieder den Ersatzfasern ähnlich, jedoch behöft getüpfelt und meist durch runde, seitlich und den Enden genähert liegende Löcher verbunden sind.

Es kann nicht meine Aufgabe sein, hier die Angaben der einzelnen Forscher gegen einander abzuwägen, sondern ich will einfach meinen Befund, den ich objektiv mit denen meiner Vorgänger ver-

glichen habe, hierher setzen. Zuerst wird es vielleicht nützlich und manchem Leser willkommen sein, wenn ich die hauptsächlich zur Anwendung gekommenen anatomischen Ausdrücke, soweit ihre Kenntnis nicht ohne weiteres vorausgesetzt werden kann, kurz erläutere. Es ist in den Beschreibungen am meisten die Rede von Ersatzfasern und Tracheïden. Unter Ersatzfasern versteht man ungeteilt bleibende Kambiumzellen, deren Wände unverdickt oder doch nur schwach verdickt und meist verholzt sind. Die Tüpfel, die sie führen, sind rundlich oder elliptisch. Ihre Funktion besteht darin, daß sie Kohlehydrate leiten und speichern. Sie gleichen daher bezüglich dieser völlig dem Parenchym, welches sich von ihnen nur dadurch unterscheidet, daß die Kambiumzelle durch Querwände gefächert wird und jedes Teilstück, welches oben und unten mehr oder weniger gerade abgeschnitten ist, eine Parenchymzelle ist. Die Tracheïden sind ebenfalls ungeteilt bleibende Kambiumzellen, also prosenchymatisch. Ihre Wände sind in der Regel mehr oder weniger verdickt und verholzt. Ihre Tüpfel sind Hoftüpfel. Sie dienen der Wasserleitung und Wasserspeicherung. Ihnen nahe stehen die Gefäße nach Bau und Funktion. Während aber die Tracheïden eine ringsum geschlossene Wand haben, korrespondieren in den Gefäßen benachbart über einander stehende Zellen durch ein oder mehrere Löcher. Die Wände, die durch die Löcher durchbohrt sind, sind bei den meisten Gefäßen horizontal, ferner können sie mehr oder weniger geneigt sind, diese Neigung kann so weit gehen, daß die Löcher garnicht mehr an den Enden stehen, sondern an der Seite der Zelle. Solche Gefäßglieder unterscheiden sich dann in nichts von den Tracheïden, als eben durch das Vorhandensein der Löcher. Es ist gerade mit Rücksicht auf manche Beschreibungen der Ipecacuanha notwendig, darauf hinzuweisen, daß das Charakteristische eines Gefäßes nicht darin besteht, daß die Löcher an den mehr oder weniger horizontalen Wänden der Zellen sich befinden, sondern daß überhaupt Löcher da sind. Während dagegen bei den gewöhnlichen Gefäßen die einzelnen Zellen, welche die Glieder des Gefäßes bilden, der Form nach den Charakter von Parenchymzellen haben, sind es hier Tracheïden. Freilich nicht ohne Uebergänge zur anderen Form, denn in Macerationspräparaten der Ipecacuanha isoliert man Gefäßglieder, die sich von normalen kaum unterscheiden. *(Taf. I, Fig 10)* Einen Uebergang zwischen den beiden extremen Formen der Gefäßglieder bieten dann auch solche, bei denen die Wände, mit denen die benachbarten Gefäßglieder auf einander stoßen, freilich horizontal sind, die Zellen aber zugleich mit oft langen blinden, d. h. geschlossenen und auch ungetüpfelten Fortsätzen an einander vorüber wachsen. *(Taf. II, Fig. 2.)* Neben diesen genannten Formen 1) Ersatzfasern

und Parenchym, beide Kohlehydrate leitend und speichernd und 2) Gefäßen und Tracheïden, beide Wasser leitend, kommt nun noch eine dritte Form von Zellen in Betracht, nämlich Libriformfasern oder Holzfasern, die ausschließlich mechanischen Zwecken dienen. Sie sind von prosenchymatischer Gestalt, haben verdickte Wände und spaltenförmige, links-schiefe Tüpfel.

Nach dem kurz Gesagten müßte es nun leicht sein, im Holz der Ipecacuanha die verschiedenen Elemente, die es zusammensetzen zu erkennen, wenn nicht ein Umstand dazu käme, der das recht erschwert. In vielen Fällen sind nämlich die Elemente des Holzes nach ihrer Funktion und damit auch nach ihrem Bau nicht scharf getrennt, so daß Zwischenformen entstehen, deren Hauptfunktion z. B. darin besteht, Kohlehydrate zu speichern und zu leiten, die aber daneben auch eine mechanische Funktion haben und das ebenfalls im Bau zum Ausdruck bringen. Ein weiterer Uebelstand ist es, daß man, um die Formen der Zellen genau zu sehen, genötigt ist, sog. Macerationspräparate anzuwenden, die mit Kaliumchlorat und Salpetersäure behandelt sind, bei denen sich dann nicht nur die Stärke gelöst hat, sondern bei denen auch die Tüpfel undeutlich geworden, insofern man nicht mehr erkennen kann, ob ein Tüpfel gehöft ist. Und daß auf ihr Aussehen sehr großes Gewicht gelegt werden muß, geht aus dem Vorhergehenden zur Genüge hervor. Immerhin leistet dann folgendes Merkmal noch wesentliche Dienste: bei den wohl ausgeprägten Gefäßen und Tracheïden ist die spaltenförmige Oeffnung des Tüpfels horizontal oder fast horizontal, bei Libriformfasern und anderen Zellen, die in der Haupt- oder Nebenfunktion mechanischen Zwecken dienen, ist der Tüpfel schief. Freilich finden sich auch hier Zwischenformen. Nach dieser etwas langen Einleitung läßt sich nun über die Zusammensetzung der Holzstrahlen der Ipecacuanha folgendes sagen. Es finden sich:

1. Gefäße der oft beschriebenen und oben charakterisierten Form, also prosenchymatische Zellen mit Hoftüpfeln, die Löcher zeigen. Diese Löcher finden sich fast ausnahmslos nahe den Enden, selten weiter auf die Seitenwand herunter gerückt. (Bei der Carthagenawurzel habe ich einmal zwei Löcher dicht neben einander gefunden. *Taf. I, Fig. 11.*) Neben dieser Form, bei der also die einzelne Zelle durchaus die Form einer Tracheïde hat, kommen selten solche vor, die oben und unten fast gerade abgestutzt sind und die Löcher an den abgestutzten Enden haben *(Taf. I, Fig. 10)*. Sie sind von normalen Gefäßgliedern nicht zu unterscheiden. Bemerkenswert ist es, daß die Stelle, wo sich das Loch befindet, oft in Form eines ganz kurzen, abgestumpften Kegels vorgewölbt ist *(Taf. I, Fig. 9)*.

2. Tracheïden, Zellen wie die Gefäße, aber ohne Löcher.

3. Ersatzfasern, prosenchymatische Zellen mit rundlichen oder schwach spaltenförmigen, einfachen Tüpfeln.

4. Parenchym. Die Ersatzfasern sind zuweilen durch eine geringe Anzahl von Querwänden gefächert, es entsteht dann typisches Holzparenchym. Man findet es sowohl auf Längsschnitten, wo die ursprüngliche Ersatzfaser und ihre Tochterzellen deutlich zu erkennen sind, wie auch im Macerationspräparat, in dem die einzelnen Parenchymzellen sich oft reichlich finden.

5. Libriformfasern. Ziemlich selten stößt man auf schlanke prosenchymatische Zellen mit ziemlich lang ausgezogenen Enden. Sie sind etwas enger und stärker verdickt wie die anderen und scharf charakterisiert durch schiefe, spaltenförmige Tüpfel.

Ein weiteres erhebliches Interesse knüpft sich an die Markstrahlen. Im Querschnitt erscheint die Anordnung der Elemente deutlich radial (doch habe ich darauf noch zurückzukommen), einzelne radiale Streifen führen reichlich Stärke, werden also mit Jod blau, sie sind wiederholt abgebildet, man muß sie ohne weiteres als Markstrahlen ansprechen. Auf den Längsschnitten gestaltet sich die Sache erheblich schwieriger, der radiale Schnitt läßt in Bezug auf die Markstrahlen gar nichts erkennen. Etwas besser ist es mit dem tangentialen. Man kann hier die Markstrahlen zuweilen erkennen, aber nur spärlich, viel spärlicher, als man nach dem Aussehen des Querschnittes annehmen möchte. Daraus müssen wir schließen, daß zahlreiche, im Querschnitt deutlich erkennbare, radiale Streifen, die Stärke führen, und die wir ihrer Funktion nach einfach als Markstrahlen ansehen müssen, im Längsschnitt nicht hervortreten, weil ihre Zellen sich von solchen der Holzstrahlen, nämlich den Ersatzfasern, nicht unterscheiden. Das stimmt auch überein mit mehrfachen Angaben der Literatur. Diejenigen Markstrahlen, die man im Tangentialschnitt erkennt, haben kürzere Zellen von parenchymatischem Charakter, wenn schon die Querwände der Zellen immer mehr oder weniger schief stehen. Sie sind zwei, ausnahmsweise auch drei Zellen breit und bis sechs Zellen hoch *(Taf. II, Fig. 1, 2)*.

Zu erwähnen ist noch folgendes, was ich in der Literatur nicht gefunden habe. Der Querschnitt des Holzkörpers läßt deutlich zwei Regionen unterscheiden, eine innere und eine äußere. Nur die äußere, die freilich den größten Teil des Querschnittes einnimmt, läßt deutlich radialen Bau erkennen, die Beschreibungen der Literatur beziehen sich durchweg auf ihn *(Taf. I, Fig. 7)*. Die Größenunterschiede der einzelnen Elemente sind hier nicht groß, so daß man sie daran kaum unterscheiden

kann. Der zentrale Teil läßt keine radiale Anordnung erkennen, doch sind hier die Gefäße erheblich größer, als die übrigen Elemente *(Taf. I, Fig. 8)*.

Hieran mögen sich anschließen ein paar kurze Bemerkungen über den Bau der beiden Carthagenawurzeln. Die Elemente des Holzes sind dieselben wie bei der Riowurzel, doch sind die Libriformfasern länger als die Ersatzfasern und treten dadurch deutlicher hervor. Bemerkenswert sind die Markstrahlen. In der Riowurzel treten sie nur spärlich im Längsschnitt hervor, ein großer Teil der radialen, Stärke führenden Streifen war auf dem Längsschnitt überhaupt nicht zu erkennen, man könnte zweifelhaft sein, ob man sie überhaupt als „Markstrahlen" bezeichnen darf, da sie, wenn auch der Funktion nach, so doch dem Baue nach, solchen gar nicht gleichen. Bei der gewöhnlichen Carthagena Ipecacuanha von mehr graubrauner Farbe kommen die Markstrahlen, die die Riowurzel nur ganz ausnahmsweise zeigt, ganz allgemein vor *(Taf. II, Fig. 3, 4)*. Bei der rotbraunen Carthagena, die ich oben schon erwähnte, ist es ebenso, doch kommen hier, wenn auch vereinzelt, völlig normale Markstrahlen vor, die aus isodiametrischen oder nur wenig achsial gestreckten Zellen bestehen, während alle übrigen bisher beschriebenen stark achsial gestreckte Zellen haben *(Taf. II, Fig. 5)*. Wir können so in den Markstrahlen von der Riowurzel zur rotbraunen Carthagena ein deutliches Fortschreiten zu normalem Bau konstatieren. Ich habe darauf schon früher (Ztschr. d. Allgem. österr. Apoth.-Ver. 1894, No. 17. Bemerkungen über Ipecacuanha) aufmerksam gemacht, und wir wollen diesen Punkt auch ferner im Auge behalten.

Wie ich l. c. ebenfalls schon erwähnte, zeigt z. B. die Wurzel von Psychotria muscosa (nicht im Index Kewensis), die nicht arzneilich angewendet wird, dieselben Markstrahlen wie die graubraune Carthagenawurzel und eine weitere Hinneigung zum normalen Bau dadurch, daß die Gefäße viel weiter sind als die übrigen Elemente des Holzes, sich freilich durch die Tracheïdenform denen der Riowurzel anschließen, sich aber dadurch wieder von ihr unterscheiden, daß die Löcher, soweit ich gesehen habe, sich stets nahe den Enden der Zellen befinden.

Viel deutlicher sind einige andere Fälle, die ich hier gleich anschließe, die auch weiter darum größeres Interesse beanspruchen, weil diese Wurzeln als Substitution oder Verfälschung der offizinellen Ipecacuanha tatsächlich vorgekommen sind. Man muß in der Beurteilung hier in einem Punkt recht vorsichtig sein, nämlich in der Beantwortung der Frage, ob die in Rede stehenden Wurzeln wirklich von Rubiaceen aus der näheren Verwandtschaft der Ipecacuanha stammen. Man wird weiter unten bei Besprechung einiger falscher

Wurzeln sehen, daß solche Wurzeln, die eine abnorm dicke Rinde und einen dünnen Holzkörper haben, im Bau des Holzes recht erhebliche Hinneigung zur echten Ipecacuanha zeigen können, die ganz besonders in den so charakteristischen Gefäßen zum Ausdruck kommt, obschon ihre Abstammung eine ganz andere sein kann.

Die stärkefreie Wurzel der Psychotria emetica läßt deutlich parenchymatische Markstrahlen erkennen. Sie treten besonders schön hervor, wenn man Stückchen des Holzes, die man mit Kaliumchlorat in Salpetersäure zum Zweck der Isolierung der Elemente behandelt hat, auf dem Objektträger leise zerdrückt. Die Zellen der Markstrahlen schließen sich denen der echten Riowurzel noch darin an, daß sie stark achsial gestreckt sind. Ferner enthält das Holz Libriformfasern, Ersatzfasern, Holzparenchym, Tracheïden und Gefäße, die letzteren zeigen alle Uebergänge von den Gefäßen der echten Riowurzel zu normalen, nur engwandigen Gefäßen. Vereinzelt findet man Spiralgefäße. Die Hinneigung zum normalen Bau ist hier ganz unverkennbar.

Noch einen großen Schritt weiter geht die als „Ipecacuanha nigra" (Ipecacuanha strié noir ou duc) bezeichnete Wurzel, deren Abstammung nicht bekannt ist. Ich habe schon früher kurze Bemerkungen über sie gemacht in Zeitschr. d. österr. Ap.-V. 1894. No. 17 und Schweiz. Wochenschr. f. Ch. u. Ph. 1899. No. 48. Sehr ausführlich behandelt ist sie in Jacquemet, Etude der Ipécacuanhas etc., Paris 1889, S. 178, besonders findet sich hier auch die ältere Literatur angegeben und verarbeitet. Mir ist sie vorgekommen als selbständige Sorte und als Verfälschung der Carthagenawurzel. Daß die Droge auch von einer der Gattung Uragoga nahestehenden Rubiacee abstammt, geht hervor 1. aus dem allgemeinen Aussehen. 2. dem Bau der Rinde, die Raphidenbündel und Stärke vom Charakter der Ipecacuanhastärke führt. Die Körner derselben sind aber nur bis 6 μ groß. Die mir vorliegende Droge besteht aus bis 8 cm langen, bis 6 mm dicken, schwarzbraunen, längsrunzeligen, selten querrissigen Stücken, die nur wenige und schwache wulstige Auftreibungen erkennen lassen. Das Holz ist etwa 1 mm dick und von dem bisher betrachteten sehr auffallend verschieden. Der Querschnitt *(Taf. I. Fig. 5)* ist deutlich strahlig, er läßt Markstrahlen und Holzstrahlen ohne weiteres erkennen. Die ersteren sind bis zwei Zellen breit, die Zellen stark radial gestreckt und getüpfelt. Ihre Höhe ist im tangentialen Längsschnitt schwer festzustellen, da die Grenze nach oben und unten wenig deutlich ist, ich habe 5 Zellen gezählt *(Taf. II, Fig. 6)*, es werden aber vielleicht welche vorkommen, die höher sind. In den Holzstrahlen fallen Gefäße ohne weiteres durch ihren

großen Durchmesser auf. Im Macerationspräparat erkennt man 1. große, völlig normale Gefäße, die zuweilen einen kurzen, blinden Fortsatz zeigen, gehöft getüpfelt sind und einen Durchmesser von 103 μ erreichen, 2. Gefäße vom Typus der der echten Ipecacuanha, die also aus mit Löchern versehenen Tracheïden bestehen. Sie werden 38 μ weit. Es tritt hier der Unterschied zwischen beiden Formen ganz scharf hervor. Das Charakteristische der echten Ipecacuanha und ihrer nächsten Verwandten besteht also, soweit es sich um die Gefäße handelt, nicht in dem Vorhandensein der Tracheïdengefäße, sondern in dem Fehlen oder der Seltenheit der normalen, denn die ersteren finden sich bei Wurzeln ganz allgemein, wovon ich mich reichlich überzeugt habe und wofür ich aus dem Kreise der Ipecacuanha auch noch Beispiele aufzuführen habe. (Vergl. auch de Bary, Vergleich. Anat. S. 172, 173.) Außerdem enthalten die Holzstrahlen noch Ersatzfasern, stark verdickte Libriformfasern und spärliches Holzparenchym. Wir können sagen, daß das Holz völlig normal gebaut ist.

Wohl mit Sicherheit ebenfalls von einer der Uragoga verwandten Rubiacee abzuleiten ist eine Wurzel, die ich Herrn Prof. Dr. Tschirch in Bern verdanke. Sie führt den Namen „Poaya de flor azul" und stammt aus dem Staate Sao Paolo in Brasilien. Der Name würde bedeuten: „Poaya mit blauer Blüte". Ueber den Namen: Poaya vergl. oben. Die mir vorliegenden Stücke sind bis 10 cm lang, bis 9 mm dick, sie sind fein längsstreifig, wenig wulstig, die Farbe ist graubraun, auf dem Querschnitt schwach bläulich. Das Holz ist dünn, die Rinde sehr dick. Die letztere zeigt den Bau der bisher beschriebenen Wurzeln. Sklerotische Elemente fehlen, das Parenchym enthält Stärke und Bündel von Oxalatraphiden. Zahlreiche Zellen der sekundären Rinde haben einen schwarzen Inhalt, der sich auch in denen des Holzes findet. Der Bau des Holzes *(Taf. V, Fig. 6)* ist sehr auffallend. Im Querschnitt fallen große Gefäße (bis 175 μ) ohne weiteres auf, die zwischen ihnen liegenden Zellen sind völlig gleichartig und schwach verdickt, doch haben einige, wie ich schon sagte, schwarzen Inhalt. Jede Spur von radialer Anordnung, also von Markstrahlen fehlt. Längsschnitte und Macerationspräparate zeigen folgendes: Markstrahlen sind auch jetzt nicht zu sehen, die Gefäße sind normale Gefäße, zuweilen mit blinden Fortsätzen und Tracheïdengefäße wie bei der vorigen Wurzel. Außerdem habe ich nur noch faserförmige Zellen gesehen, vermutlich ausschließlich Ersatzfasern. Parenchym habe ich nicht gefunden.

Von der folgenden Wurzel muß ich es zweifelhaft lassen, ob sie zu den Rubiaceen gehört, ich habe sie 1900 von Herren E. H. Worlée & Co. aus Hamburg in einem kleinen Muster als „Ipecacuanha aus Guatemala" erhalten. Ich gebe zunächst eine kurze Beschreibung: Die Stücke sind bis 8 cm lang, unregelmäßig hin- und hergebogen, graubraun, längsrunzelig, querrissig, nicht wulstig, bis 6 mm dick. Die Rinde beträgt etwa $^2/_3$ des Querschnittes, das Holz $^1/_3$. Die Rinde besteht zu äußerst aus einer dünnen Korkschicht von großen, flachen, unverdickten Zellen. Sklerotische Elemente fehlen der Rinde, Oxalat ist vorhanden, aber nicht in Form von Raphiden, sondern von säulenförmigen Einzelkrystallen, die in der Regel zu mehreren in einer Zelle liegen. Die Markstrahlen sind in der sekundären Rinde deutlich. Stärke findet sich ganz spärlich in kleinen runden Körnchen. Das Holz ist deutlich strahlig gebaut und läßt Markstrahlen, die auch Stärke führen und Holzstrahlen, und in diesen die größeren Gefäße erkennen. Sie haben bis 38 μ Durchmesser und sind fast ausschließlich Tracheidengefäße, hier und da findet man kürzere Gefäße, die an Glieder echter Gefäße erinnern, aber die Löcher doch nicht recht an den Enden haben. Außerdem bestehen die Holzstrahlen ausschließlich aus Fasern, Parenchym habe ich garnicht gefunden, unter den faserförmigen Zellen unterscheidet man zwei Formen: Tracheïden und Libriform mit spärlichen schiefen Tüpfeln. Die Markstrahlen sind bis drei Zellen breit, verbreitern sich aber nach außen stark fächerförmig, wie breit sie hier werden, ist schwer festzustellen, da die inneren Zelllagen meist geschwunden sind. Die Zellen sind getüpfelt.

3. Falsche Ipecacuanhawurzeln.

Ich lasse dann einige Bemerkungen folgen über einige falsche Ipecacuanhawurzeln, die sicher zu anderen Familien gehören und deren Abstammung mehr oder weniger genau bekannt ist.

1. Heteropteris pauciflora Juss. Die Wurzel dieser zu den Malpighiaceen gehörigen Pflanze habe ich vor etwa zwei Jahren von Herrn Dr. Teodoro Peckolt in Rio erhalten. Sie ist vor kurzem von den Herren C. Mannich und W. Brandt in den Ber. d. deutsch. pharm. Ges. 1904. XIV. S. 297 ff. ausführlich beschrieben worden. Wenn ich trotzdem hier auf die Droge eingehe, so hat das seinen Grund darin, daß ich der genannten Beschreibung einiges, wie ich glaube, nicht Unwichtige hinzuzufügen habe. Ich gebe deshalb noch einmal eine kurze, zusammenfassende Darstellung, in der einiges besonders hervorgehoben sei. Ich möchte darauf hinweisen, daß die Familie der Malpighiaceae in der Wurzel der Banisteria

Pragua Vell. eine zweite Droge enthält, die in Brasilien in Vertretung der Ipecacuanha angewendet wird (Engler-Prantl. Pflanzenfamilien III, 4, S. 52).

Bezüglich der Heteropteriswurzel ist es interessant, daß dieselbe tatsächlich schon als Ipecacuanha nach Europa gekommen ist. Ich besitze ein kleines Muster, das 1899 als Ipecacuanha nach Hamburg gekommen ist, ich verdanke es Herrn Dr. Hinneberg in Altona.

Die mir vorliegenden Stücke sind bis 10 cm lang, bis 5 mm dick, dunkel schwarzbraun, längsrunzelig, quergewulstet, doch sind die einzelnen Wülste etwas breiter als bei echter Ipecacuanha und querrissig. Die Rinde ist hier und da abgesprungen und läßt dann das etwa 1 mm dicke Holz erkennen. Neben ganz dünnen Wurzelfasern finden sich in der Rinde auch schwach verdickte, wenig wulstige Stücke. Der Querschnitt ist hellrotbraun, in der sekundären Rinde ist er am dunkelsten gefärbt.

Die Wurzel ist geruchlos, der Geschmack schwach widerlich-bitterlich. Wie die Herren Mannich und Brandt habe auch ich kein Alkaloid in der Droge auffinden können.

Die anatomische Beschreibung gebe ich möglichst kurz und hebe nur diejenigen Punkte hervor, bei denen ich zu anderen Resultaten als die beiden genannten Herren gelangt bin.

Die Wurzel ist außen durch einen dünnen, rotbraunen Kork bedeckt. Die Hauptmasse der Rinde ist Parenchym. In derselben fallen sofort als Hauptmasse des Inhalts der Zellen große Klumpen auf, von denen nachher zu sprechen ist, ferner Oxalatdrusen. Ferner erkennt man Zellgruppen, die auf kürzere oder längere Strecken radial gerichtet sind und den Anschein kurzer Markstrahlen hervorrufen, was sie natürlich nicht sind. Ihre Wände sind zuweilen braun. Beim Behandeln mit Eisenchlorid sieht man, daß sie Gerbstoff enthalten, und es treten jetzt auch unregelmäßig geformte Gruppen von Gerbstoffzellen und einzelne solcher Zellen hervor, ebenso erkennt man, daß die sekundäre Rinde besonders reich an Gerbstoffzellen ist. Die vorwiegend radiale Anordnung der Gerbstoffzellen tritt besonders deutlich hervor beim Untersuchen der schwächer verdickten Stücke der Wurzel *(Taf. I, Fig. 2)*. Im inneren Teil der Rinde fallen die rundlichen, primären Siebteile deutlich auf. Ferner enthält sie einzeln oder in kleinen Gruppen stark verdickte, poröse Steinzellen, die im Längsschnitt achsial gestreckt sind *(Taf. I, Fig. 1)*. Ich will darauf hinweisen, daß ich diese nicht schwer zu sehenden Steinzellen in der Beschreibung der Herren Mannich und Brandt nicht erwähnt finde. Man möchte danach fast glauben, daß ihnen doch eine andere Wurzel, als mir vorgelegen hat, wenn eben nicht die Herkunft beider

Muster der Droge ganz dieselbe wäre. Auf andere, freilich weniger ins Auge fallende Abweichungen ihrer Beobachtungen von den meinigen komme ich noch zu sprechen. Die sekundäre Rinde ist schmal, sie enthält reichlich Gerbstoff, wie ich schon sagte und ebenfalls Drusen der achsialen Reihen, die nach den genannten Herren die Siebröhren begleiten. Mir ist das nicht besonders aufgefallen. Die Siebplatten der Siebröhren sind schwer zu sehen, sie sind stark geneigt und zeigen reichliche, einfache Durchbohrung.

Das Hauptinteresse in der Rinde beanspruchen die in den Parenchymzellen enthaltenen und sie großenteils ausfüllenden Klumpen. Sie scheinen amorph zu sein, wenn man aber Schnitte kürzere Zeit in Lösungsmittel, z. B. Chloralhydrat legt, so sieht man, daß sie aus feinen krystallinischen Nadeln bestehen. In der Regel bilden sie aber keine Sphaerite, wie man auch nur sehr selten unter dem Polarisationsmikroskop das Polarisationskreuz sieht. Mit Jod werden sie höchstens schwach gelb, in kaltem Wasser sind sie so gut wie unlöslich, in heißem Wasser lösen sie sich, in Alkohol sind sie auch unlöslich, in Chlorzinkjod sind sie löslich, ebenso, wenn auch langsam in Chloralhydrat. In Phloroglucin und Salzsäure lösen sie sich mit rotbrauner Farbe. Ich war danach geneigt, die Klumpen für Inulin zu halten, was um so interessanter schien, da dieser Stoff bisher meines Wissens in der Familie der Malpighiaceen noch nicht aufgefunden war und die Inulinklumpen, die ich in der Wurzel von Inula Hellenium untersuchte, sich ganz gleich verhielten. Wie ich noch besonders hervorheben will, erkennt man auch bei ihnen nach kurzem Behandeln mit Chloralhydrat, daß sie krystallinisch sind. Vermutlich werden sich die Inulinklumpen bei anderen Pflanzen ebenso verhalten, so daß wahrscheinlich die in der Literatur häufig wiederkehrende Angabe, daß diese Klumpen amorph sind, nicht richtig ist.

Nun belehrt uns Herr Mannich in der wiederholt zitierten Arbeit, daß die Heteropteriswurzel ein neues Kohlehydrat enthält, dem er den Namen Heteropterin gibt. Ich muß natürlich wegen des Genaueren auf diese Arbeit verweisen und möchte nur eine kurze Bemerkung anschließen. Herr Mannich nimmt an, daß das Heteropterin und ähnliche Kohlehydrate nicht einheitlich sind, sondern aus einem Gemisch sehr ähnlicher Kondensationsprodukte der Lävulose bestehen, glaubt aber, daß die Ansicht von Tollens (Handb. d. Kohlehydrate Bd. II, S. 240), daß diese Kohlehydrate erhebliche Mengen von Inulin enthalten können, unwahrscheinlich sei, da das Inulin wegen seiner Unlöslichkeit in kaltem Wasser leicht entfernt werden könne. Gewiß trifft das für das von Herrn Mannich untersuchte, gereinigte Produkt zu, ob es aber für die in der Droge enthaltenen Klumpen auch zutrifft,

erscheint mir zweifelhaft. Das Heteropterin ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, die Klumpen in der Rinde der Wurzel sind dagegen nach Herrn Brandt's und nach meiner Beobachtung unlöslich, oder doch so gut wie unlöslich, denn bei längerem Liegen der Schnitte in Wasser sieht man doch, daß sie wenigstens etwas hyaliner werden. Man wird also doch damit zu rechnen haben, daß die Klumpen neben Heteropterin noch ein zweites Kohlehydrat und wahrscheinlich Inulin enthalten, welches sich in kaltem Wasser erst im Verhältnis 1 : 5000 auflöst. (Vielleicht war das Inulin in der ersten von Peckolt vorgenommenen Fällung mit Alkohol enthalten. Vergl. die Arbeit von Brandt und Mannich.) Ich möchte hier bezüglich des Inulins noch eine Bemerkung einschalten, die ich als eine vorläufige zu betrachten bitte, da ich die interessante Beobachtung weiter verfolgen möchte: Wir finden in denjenigen trockenen Pflanzenteilen, die Inulin enthalten, daß dasselbe die Zelle mit einem Klumpen, der wenig kleiner ist, wie das Volumen der Zelle, ausfüllt. Die Lösung, aus der beim Eintrocknen dieser Klumpen zurückgeblieben ist, hat ursprünglich die Zellen erfüllt, wenn auch nicht auf einmal, da man ein Nachströmen der Lösung annehmen muß. Bei der außerordentlichen Schwerlöslichkeit des Inulins in kaltem Wasser ist anzunehmen, daß diese Lösung sehr stark übersättigt gewesen ist und es fragt sich, wie diese Menge Inulin in der lebenden und frischen Pflanze von einem verhältnismäßig kleinen Volumen Wasser in Lösung gehalten ist. Ich habe nun gefunden, daß schon eine geringe Menge Pflanzenschleim genügt, eine große Menge Inulin in Lösung zu halten. Wenn man in heißem Wasser eine so große Menge Inulin löst, daß die Lösung beim Erkalten völlig erstarrt, so genügt der Zusatz weniger Tropfen Gummischleim, das Inulin ganz oder fast ganz in Lösung zu halten, und es beginnt erst mit dem Verdunsten des Wassers auszukrystallisieren. Da die Gegenwart von Schleim in den verschiedenen Pflanzen wohl wahrscheinlich, so dürfte damit eine Erklärung der auffallenden Erscheinung gegeben sein.

Bezüglich der Rinde der Heteropteriswurzel habe ich noch hinzuzufügen, daß dieselbe nicht, wie die öfter zitierte Beschreibung sagt, völlig der Stärke entbehrt, sondern daß vereinzelt kleine runde Stärkekörnchen vorkommen. Ich habe sie gefunden, wenn ich Schnitte, die längere Zeit in Chloralhydrat gelegen hatten und in denen die Stärkekörnchen aufgequollen waren, dann in Jodjodkalium brachte.

Ich gehe dann über zur Beschreibung des Holzes *(Taf. I, Fig. 4)*. Dasselbe ist deutlich strahlig und läßt ohne weiteres die Markstrahlen erkennen. Sie sind 2, seltener 3 Zellen breit, die Zellen radial gestreckt, getüpfelt und verholzt. Im Tangentialschnitt habe ich die Höhe der Markstrahlen zu 16 Zellen gezählt. In der Mitte sind die Zellen

isodiametrisch oder wenig achsial gestreckt, oben und unten sind sie stark gestreckt, offenbar „stehende Zellen". Die Randzellen der Markstrahlen führen häufig Einzelkrystalle von Oxalat *(Taf. I, Fig. 3)*, die vielleicht auch im Parenchym des Holzes vorkommen. In der Beschreibung der Herren Mannich und Brandt finde ich sie nicht angegeben. Die Holzstrahlen führen neben den Gefäßen Tracheïden, Ersatzfasern, spärliches Parenchym und Libriformfasern, die bis 525 μ lang werden. Sie bilden die Hauptmasse. Beim Behandeln mit Phloroglucin und Salzsäure sieht man, daß ihre innerste Verdickungsschicht nicht verholzt ist. Von Gefäßen werden (l. c. 299) solche von beträchtlicher Weite angegeben (bis 70 μ), mit Hoftüpfeln versehen und mit ringförmiger Perforation. Ich habe ein etwas größeres Maß erhalten, nämlich 86 μ. Im Macerationspräparat findet man aber neben diesen völlig normalen Gefäßen, solche, die etwas enger sind und blind endigende, seitliche Fortsätze haben und Tracheïdengefäße, wie die echte Ipecacuanha sie hat. Die Beschreibung der Herren Mannich und Brandt betont freilich ausdrücklich das Fehlen dieser, sie sind aber zweifellos vorhanden.

Wie man sieht, weicht meine Beschreibung von der zitierten nicht unerheblich ab, und man müßte, wie ich schon sagte, die Frage aufwerfen, ob beide Muster nicht doch verschieden sind, wenn eben nicht die Herkunft beider völlig dieselbe wäre. Ich will noch hinzufügen, daß mein von Herrn Dr. Peckolt erhaltenes Muster mit dem von Herrn Dr. Hinneberg erhaltenen, älteren durchaus übereinstimmt. Vielleicht nehmen die Herren Mannich und Brandt Veranlassung, ihre Präparate an Hand meiner Beschreibung noch einmal durchzusehen.

2. Polygalaceenwurzeln. Mir liegen drei Muster von Wurzeln vor, die ich dieser Familie zuschreibe: 1. *Falsche Ipecacuanha* von *Venezuela*, erhalten 1898 von E. H. Worlée & Co. in Hamburg. 2. *Pseudo-Ipecacuanha*, erhalten 1899 von Caesar & Loretz in Halle a. S. 3. *Falsche Ipecacuanha*, erhalten 1899 von Dr. Hinneberg in Altona. Alle drei Wurzeln sind im Bau völlig identisch. Aus der Literatur erfahren wir über falsche Ipecacuanhawurzeln, die von Pflanzen aus der Familie der Polygalaceen abstammen, nicht sonderlich viel. Tschirch und Lüdtke (Arch. d. Pharm. 1888) beschreiben unter No. 61 und 65 zwei Wurzeln aus Costa-Rica, die mir hierher zu gehören scheinen, soweit die kurze Beschreibung einen Schluß zuläßt. Um spätere Wiederholungen zu vermeiden, hebe ich hier gleich hervor, daß die Stärkekörnchen der Rinde dieser Wurzeln 9,5 μ groß sind, die Gefäße bis 27 μ messen, und daß die Markstrahlen der Holzkörper eine Zellreihe breit sind.

Eine eingehendere Beschreibung von Polygalaceenwurzeln die als Ipecacuanha vorgekommen sind, erhalten wir durch Dethan (Sur deux Polygalas du Vénézuela, employés à la falsification des racines d'Ipeca. Journal de Pharmacie d'Anvers 1898, S. 41 ff.). Er beschreibt die Wurzeln von Polygala violacea St. Hil. und P. caracasana H. B. K. Es ist dabei zu bemerken, daß die botanische Literatur eine P. violacea St. Hil. nicht kennt, sondern eine P. violacea Aubl. und P. violacea Vahl; beide sind nach dem Index Kewensis wahrscheinlich identisch. Dethan sagt, daß seine Pflanze der Zweitgenannten nahe benachbart zu sein scheine. (Auch die Monographie der Polygalaceen von Chodat kennt die Pflanze von Dethan nicht.) Es muß also zweifelhaft bleiben, welche Pflanze die P. violacea St. Hil. ist. Ich rekapituliere zunächst ganz kurz die Beschreibung der Wurzel dieser Pflanze nach Dethan, was nicht unwillkommen sein dürfte, da ja das Original nicht leicht zugänglich ist: die Wurzel ist holzig, 7—8 mm dick, die Wurzelzweige sind 2—3 mm dick und gelblich. Dethan unterscheidet zwei Formen, die nach seinen Abbildungen an derselben Pflanze vorkommen: Die eine ist bräunlich, deutlich längsgestreift, sie sieht im Aeußeren der Wurzel der Psychotria emetica ähnlich, die andere ist gelblich, mehr oder weniger gedreht, glatt, die Rinde ist häufig eingesprungen und abgeplatzt. Diese Wurzeln sollen denen der Richardsonia ähnlich sehen.

Im Bau scheinen beide Formen übereinstimmend zu sein, da nur eine Beschreibung gegeben wird: Rinde und Holz sind gleich dick. Der Kork besteht aus 4—8 Lagen flacher Zellen mit braunem Inhalt. Sklerotische Elemente und Krystalle fehlen der Rinde, sie enthält reichlich Stärke, deren Körnchen meist kugelig sind. *Die Markstrahlen des Holzes sind eine Zelle breit.* Gefäße sind zahlreich vorhanden, meist einzeln stehend, seltener Gruppen von zwei oder drei bildend.

Die zweite von Dethan beschriebene Wurzel ist die von Polygala caracasana H. B. K. Die Stücke sind 15—20 cm lang, 2—3 mm dick, wenig verzweigt, von heller oder dunkler grauer Farbe, mehr oder weniger gedreht, rauh, längs gestreift, querrissig an den Stellen, wo Nebenwurzeln gesessen haben. Das Holz ist dünner, wie bei der vorigen, es nimmt nur $^1/_3$ des Durchmessers ein. Die Gefäße stehen einzeln im Holz. Im übrigen scheint der Bau derselbe zu sein, wie bei der vorigen.

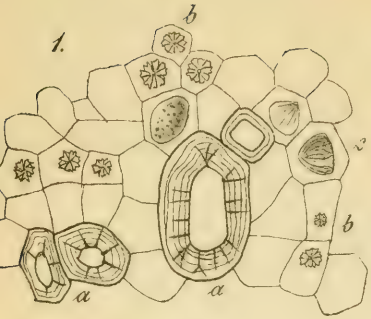
Ich will hier gleich darauf aufmerksam machen, daß Merkmale aus der Beschreibung von Tschirch und Lüdtke, die den Schluß zulassen, daß ihre Wurzeln andere sind, als die von Dethan, sich nicht ergeben. Wichtig ist, wie man sehen wird, daß die Markstrahlen des Holzes bei beiden *eine* Zelle breit sind.

Ich gehe nun über zur Beschreibung meiner Wurzel, die von den anderen deutlich verschieden ist. Die Dicke beträgt bis 7 mm, die Länge der Stücke bis 12 cm. Ich kann auch hier deutlich, wie Dethan bei seiner P. violacea zwei Formen unterscheiden, die nach den Mustern getrennt sind, aber im Bau mit einander übereinstimmen. Die eine Wurzel (Muster von Caesar & Loretz und von Dr. Hinneberg) besteht aus Stücken, die *grau, graubraun, gelblichgrau* und in fast allen Stücken deutlich *längsstreifig* sind. Die Ausbildung von Querwülsten ist wenig entwickelt und fehlt bei vielen Stücken völlig. Das andere Muster (von E. H. Worlée & Co.) ist *viel heller, gelblich*, die Stücke sind immer bis 4 mm dick. Alle Stücke sind *glatt*, wenig wulstig, aber nicht selten querrissig. Das Verhältnis von Holz und Rinde im Querschnitt ist nicht konstant, bei wulstigen Stücken kommt es auch vor, daß dies Holz nur $^1/_3$ ausmacht, bei anderen Stücken ist es viel dicker.

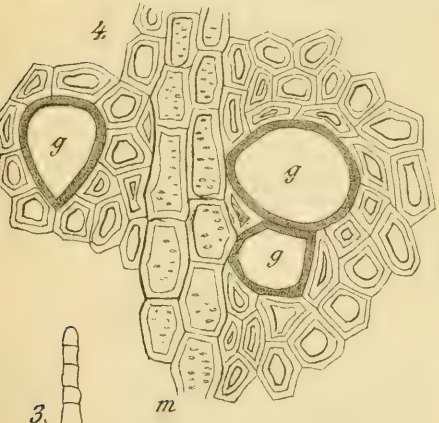
Der Kork besteht bei allen Wurzeln aus wenigen Reihen flacher, fast farbloser Zellen. Die Rinde entbehrt wie die vorigen der sklerotischen Elemente und der Krystalle völlig. Sie enthält reichlich Stärke, deren Körnchen entweder rundliche Einzelkörner oder zusammengesetzte Körner sind, die aus bis fünf Teilkörnern bestehen. Die Teilkörner und Einzelkörner messen bis 19 μ. Das Holz ist deutlich radial gestreift, läßt Markstrahlen und Holzstrahlen ohne weiteres unterscheiden. Die Markstrahlen sind bis drei Zellen breit *(Taf. II. Fig. 7)*, bis neun Zellen hoch, getüpfelt. Die Gefäße stehen vorwiegend vereinzelt (ich führe das nur an, da es Dethan tut, lege aber auf das Merkmal keinen Wert); sie haben 38 μ bis Durchmesser. Ich habe im Macerationspräparat Tracheïdengefäße mit Sicherheit nicht gefunden, die überwiegende Menge besteht jedenfalls aus engen, schlanken Gefäßen mit stark entwickeltem blindem Fortsatz. Man ist zuweilen im Zweifel, ob man nicht doch Tracheidengefäße vor sich hat, da, offenbar durch die starke Entwickelung des Fortsatzes, die Wand, die das Loch hat, oft recht schief gestellt ist. Seltener finden sich völlig normale Gefäße mit kurzen Gliedern und gerade gestellten Querwänden. Außerdem findet man Tracheïden, Libriformfasern und Parenchym.

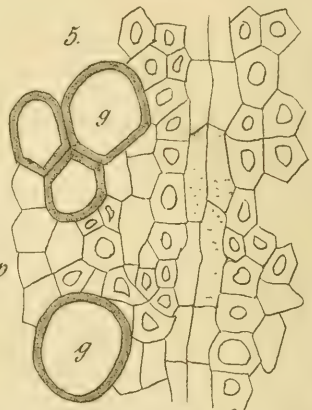
Der Geschmack der Wurzel ist ein ganz charakteristischer und durchaus dem der Senegawurzel und der Quillajarinde ähnlich. Er hat mich zuerst veranlaßt, die Droge den Polygalaceen zuzuweisen. Der wässerige Auszug schäumt stark.

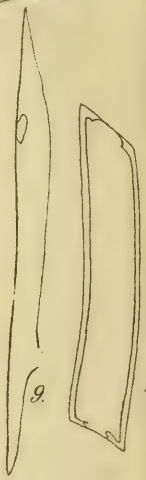
Wenn man meine Beschreibung mit denen von Dethan und Tschirch-Lüdtke vergleicht, so findet man, soweit in allen Beschreibungen auf dieselben Merkmale Rücksicht genommen ist, große


1.
b
a
a
b

2.
g
h
g

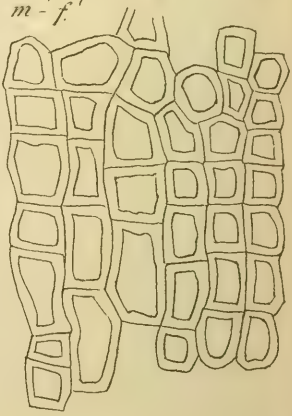

4.
g
g
g
m

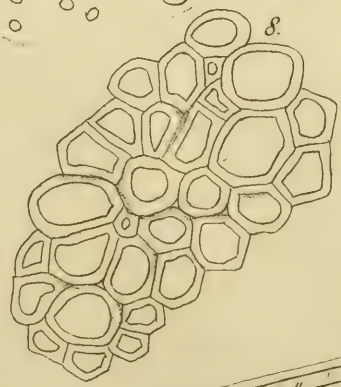

5.
g
p
g
m - f.

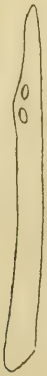

9.
10.

3.
k

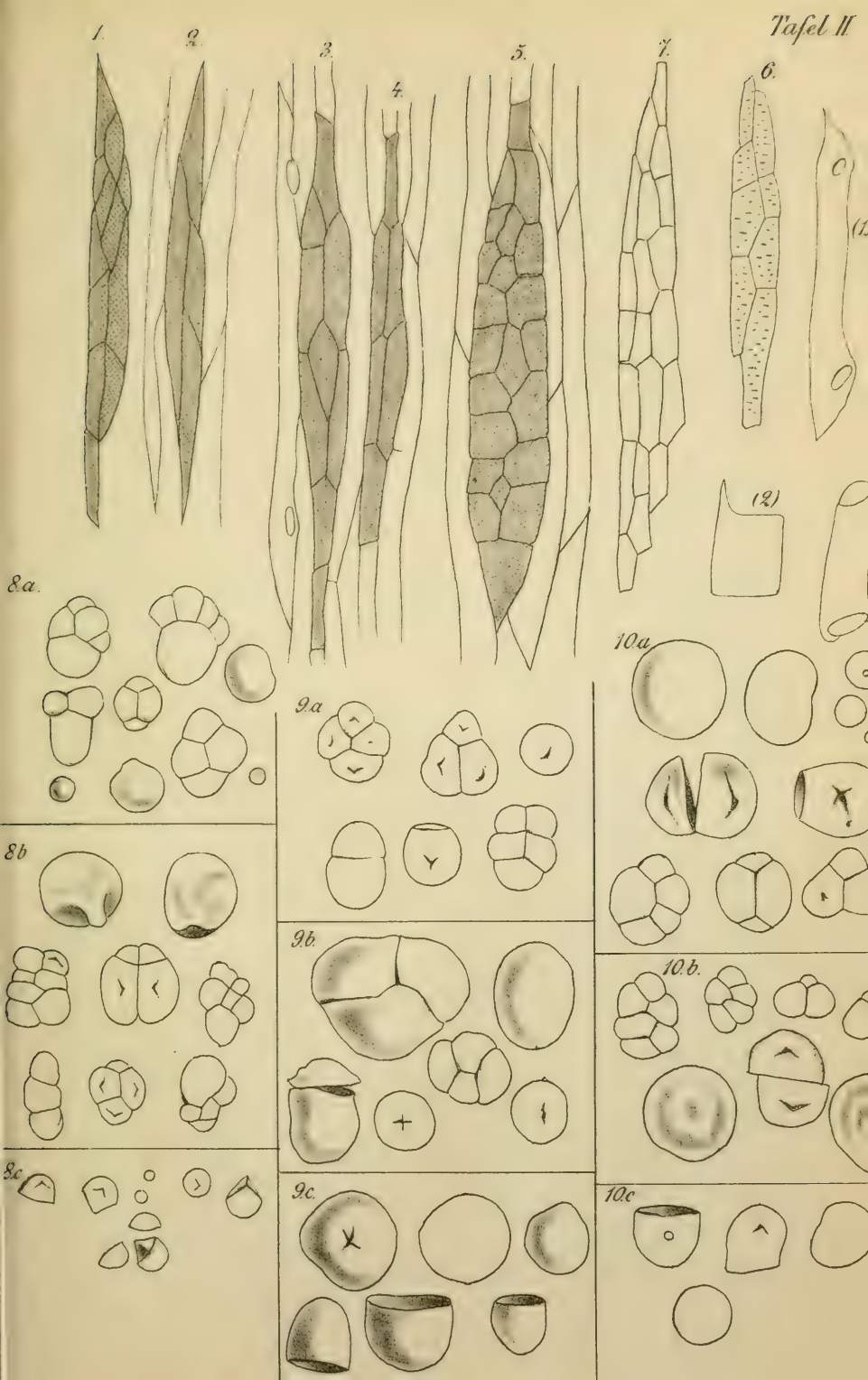
6.
g
g
g


7.


8.


11.

12.


1.
2.
3.
4.
5.
7.
6.
(1)
(2)
8a.
8b
8c
9a
9b
9c
10a
10b.
10c

Uebereinstimmung. Meine Wurzel unterscheidet sich aber von den genannten scharf durch die drei Zellreihen breiten Markstrahlen.

Ueber die Abstammung meiner Droge kann ich nichts Bestimmtes sagen. Es werden aber in der Literatur aus Mittel- und Südamerika folgende Polygala-Arten von ähnlicher Verwendung genannt außer der genannten P. caracasana H. B. K.:

Polygala angulata D. C. (P. Poaya Mart.). In Brasilien wird die Wurzel unter dem Namen „Poaya do Campo" benutzt. Der Name deckt sich also mit Ipecacuanha (vergl. vorne).
P. angustifolia H. B. K. (P. monticala H. B. K.) in Cumana.
P. glandulosa H. B. K. in Mexico.
P. scoparia H. B. K. in Mexico.
P. paniculata L. in West-Indien, Süd-Amerika und Afrika.
P. formosa H. B. K. (Diese Art findet sich nicht im Index Kewensis.)

Von der ersten wird ausdrücklich gesagt, daß sie wie Ipecacuanha verwendet werde, nämlich als Brechmittel, wogegen die anderen von schwächerer Wirkung zu sein scheinen, man benutzt sie als Expectorantia wie Senega.

Jedenfalls hat die P. angulata D. C. vorläufig die größte Wahrscheinlichkeit, Stammpflanze unserer Droge zu sein. — Es ist aber noch auf einen anderen Punkt hinzuweisen, der unter Umständen geeignet sein dürfte, die Abstammung der Droge zu ermitteln. Das ist die reichliche Anwesenheit von Stärke. Im allgemeinen sind die Wurzeln der Polygalaceen frei davon. Chodat führt aber als stärkehaltig an: Polygala Vauthieri Chodat in Süd-Amerika und P. violioides St. Hil. Die Letztgenannte dürfte hier wohl außer Betracht bleiben, da die Wurzel dicke, knollenförmige Auftreibungen zeigt. Als stärkehaltig kommen dann auch noch die von Dethan beschriebenen Wurzeln hinzu, von denen man die als von P. violacea St. Hil. abstammend beschriebene mit P. violioides St. Hil. identisch sein könnte, wenn dem nicht die knollenförmigen Anschwellungen der Wurzel der ersteren Art entgegen ständen, von denen Dethan nicht spricht.

3. Violaceen-Wurzeln: Diese Familie ist ziemlich reich an Pflanzen, von denen einzelne Teile, besonders Wurzeln, brechenerregend wirken. Als Substitutionen und Verfälschungen der Ipecacuanha kommen aber nach der Literatur ausschließlich Arten der Gattung Ionidium in Betracht. Ihre Unterscheidung sowohl von der echten Ipecacuanha, wie von anderen Wurzeln, war bisher sehr leicht, da diese Wurzeln die einzigen waren, die als Reservestoff weder Stärke noch Zucker, sondern Inulin enthalten sollten. Nach dem Bekannt-

werden der eben besprochenen Wurzel von Heteropteris pauciflora gibt es nun aber eine zweite solche Wurzel und wir müssen uns die Ionidiumwurzeln auch etwas näher ansehen.

In der Literatur werden eine ganze Reihe von Arten genannt, die brechenerregend wirken und die als Ipecacuanha vorkommen sollen; ich führe sie auf mit den nach dem Index Kewensis richtig gestellten Namen: Ionidium Ipecacuanha Vent. (Brasilien), I. glutinosum Vent. (Argentinien), I. Poaya St. Hil. (Brasilien), I. atropurpureum St. Hil. (Brasilien), I. indecorum St. Hil. (Brasilien), I. villosissimum St. Hil. (Brasilien), I. lanatum St. Hil. (Brasilien), I. bicolor St. Hil. (Brasilien), I. commune St. Hil. (Brasilien), I. album St. Hil. (Brasilien), I. vetigerum St. Hil. (Brasilien), I. oppositifolium Röm. et Schult. (Venezuela).

Die Beschreibungen des Baues, bei Jaquemet (l. c. S. 310) und Planchon und Collin (Les drogues simples d'origine végétale II, S. 178) beziehen sich auf Ionidium Ipecacuanha, sie stimmen gut überein. Meine Untersuchung stimmt damit auch insofern überein, als ich alle Merkmale, die die genannten Forscher aufführen, ebenfalls gefunden habe, dazu aber noch einige weitere ermittelt habe, die nicht ganz unwichtig sein dürften. Ich fasse im folgenden die verschiedenen Beschreibungen zusammen und hebe die von mir gefundenen Merkmale besonders hervor. Man findet unter der Droge leicht Stücke, die aus einer aufrechten, quergefurchten Hauptwurzel bestehen, die aber noch Reste des Stengels hat. Nach unten verzweigt sie sich und die Wurzelzweige teilen sich ebenfalls bald weiter. Die Hauptwurzel wird etwa 1 cm dick, die Wurzelzweige 0,6 cm. Meist besteht die Droge nur aus diesen letzteren. Sie sind hin- und hergebogen. Die Farbe ist ein stumpfes Gelbgrau, die äußeren Teile reiben sich leicht ab. Im Querschnitt macht die Rinde nur etwa $^1/_6$ des Durchmessers aus. Zu äußerst hat sie einen dünnen Kork, sie besteht hauptsächlich aus normalem Parenchym, das Inulinklumpen enthält. Die unmittelbar unter dem Kork liegenden Zellschichten enthalten kein Inulin, sondern ganz kleinkörnige Stärke, die man am besten nachweist, wenn man die Schnitte zunächst in Chloralhydrat legt und die dann gequollenen Stärkekörner mit Jod-Jodkalium färbt. Außerdem fanden sich sehr reichlich kleine, isodiametrische Steinzellen und säulenförmige Oxalatkrystalle. Planchon und Collin machen darauf aufmerksam, daß sich die Steinzellen nur in den obersten Teilen der Wurzel, nahe dem Stengel, befinden. Ich kann das bestätigen. Das Kambium hat einen recht unregelmäßigen, buchtigen Vorlauf.

Das Holz ist nicht radial gestreift, läßt also keine Markstrahlen erkennen, auch nicht im Tangentialschnitt. Jaquemet sowohl wie Planchon und Collin erwähnen Markstrahlen; die letzteren bilden sie

auch ab, der erstere hat sie nur im äußeren Teile des Holzes gesehen. Ich vermute, daß hier eine Verwechselung vorliegt mit anderen Zellen des Holzes, die tatsächlich nahe am Kambium radiale Anordnung erkennen lassen, was ja nicht weiter auffallend ist. Gefäße sind reichlich vorhanden, sie fallen im Querschnitt ohne weiteres auf. Ihre Weite beträgt 65 μ. Die Gefäße sind normale Tüpfelgefäße, darin besonders reichlich solche mit blindem Fortsatz und Tracheïdengefäße. Außerdem enthält das Holz Tracheïden, Libriformfasern und getüpfeltes Parenchym. Ersatzfasern habe ich nicht sicher konstatieren können.

Neben dieser Wurzel, die mir in mehreren Mustern vorliegt, findet sich in der Sammlung des Polytechnikums eine Wurzel bezeichnet als: „Ipecacuanha alba seu lignosa", als Stammpflanze ist angegeben „Viola Ipecacuanha". Der Name ist synonym mit „Ionidium Ipecacuanha", ebenso führt die Wurzel dieser Pflanze die beiden Namen der Droge, die indessen auch sonst vorkommen. Die Droge stammt aber sicher nicht von dieser Pflanze ab, wie sogleich aus der Beschreibung hervorgehen wird. Ich habe sie in der Literatur bisher nicht beschrieben gefunden. Die Wurzel bildet Stücke von gelbgrauer Farbe, die schwach längsstreifig und bis 6 mm dick sind. Die Rinde macht im Querschnitt etwa die Hälfte aus. Wülste und Auftreibungen der Rinde fehlen.

Unter dem Mikroskop erkennt man folgendes: die Rinde ist mit einem schwachen Kork aus dünnwandigen Zellen bedeckt, sie besteht hauptsächlich aus Parenchym, dessen Zellen ziemlich stark zusammengepreßt sind, sie ist schwach entwickelt. Das Parenchym enthält reichlich Stärke in kleinen, unregelmäßig kugeligen Körnern, die bis 12 μ groß werden. Stärke findet sich auch in den Markstrahlen des Holzes. Die stark entwickelte sekundäre Rinde läßt *kleine Bündel ziemlich dünnwandiger Fasern* erkennen, die sehr deutlich tangential angeordnet sind. Sie werden 1,3 mm lang, sind an den Enden häufig durch Eindrücke benachbarter Parenchymzellen etwas gezähnt, selten bauchig ausgeweitet. Sie sind außerordentlich charakteristisch, die vorliegende Wurzel ist *die einzige als Ipecacuanha vorgekommene, die Bastfasern hat.* Da die oben angeführten Namen offenbar auf einer Verwechselung der Wurzel mit der von Ionidium beruhen, so nenne ich sie „Ipecacuanha fibrosa".

Das Holz läßt deutlich Markstrahlen und Holzstrahlen unterscheiden. Die Zellen der ersteren sind im Querschnitt fast quadratisch, ziemlich stark verdickt und getüpfelt. Die Markstrahlen sind bis 3 Zellen breit und ziemlich hoch. Ich habe im Tangentialschnitt bis 29 Zellen gezählt. In den Holzstrahlen fallen die Gefäße ohne weiteres

auf, sie sind bis 45 μ weit. Im Macerationspräparat unterscheidet man normale Gefäße, solche mit blindem Fortsatz, aber keine Tracheïdengefäße. Außerdem enthält das Holz: Tracheïden, Libriform und spärliches Parenchym.

4. Das Pulver der echten Droge.

Aus dem vorstehend Mitgeteilten ergeben sich für die Beurteilung des Pulvers der Ipecacuanhawurzel einige nicht unwichtige Gesichtspunkte. Es ist zunächst zweifellos falsch, den Tracheïdengefäßen einen besonders großen Wert für die Erkennung der Droge beizulegen. Natürlich dürfen sie nicht fehlen, sie finden sich aber auch bei Wurzeln, die von botanisch von der Uragoga Ipecacuanha ganz verschiedenen Pflanzen abstammen. Weiter hat sich gezeigt, daß das Holz vielmehr verschiedene Elemente enthält, als die meisten bisherigen Beschreibungen annehmen, es finden sich, wenn auch recht selten, Gefäße mit gerade abgestutzten Enden, die von normalen nicht zu unterscheiden sind, Tracheïden, Libriform, Ersatzfasern und Parenchym. Die beiden letzteren treten, wie die normalen Gefäße, freilich quantitativ sehr zurück, fehlen aber nicht und man darf aus ihrem Vorhandensein niemals auf eine Verfälschung des Pulvers schließen. Ein großes Gewicht zur Erkennung der Ipecacuanha ist der Stärke beizulegen; ich verweise auf das, was ich darüber oben gesagt habe und auch über die Unterscheidung von der Carthagenaware. Man wird sich vorkommendenfalls besonders zu bemühen haben, Stärke, die noch in den Zellen liegt, zu berücksichtigen, um so diejenige des Holzes von der der Rinde unterscheiden zu können.

5. Tabelle zur Bestimmung der verschiedenen Ipecacuanhawurzeln und ihre Verfälschungen.

Ich habe eine solche Tabelle schon in dem von B. Fischer und mir neu herausgegebenen „Hagerschen Handbuch der pharmazeutischen Praxis, Band II, S. 147“ gegeben und kann dieselbe jetzt in folgender Weise erweitern und ergänzen, wobei ich soviel als möglich nur Merkmale benutzt habe, die auf dem Querschnitt, der aber ev. von Stärke befreit werden muß, gesehen werden können. Für die Untersuchung der Stärke selbst bei Rio und Carthagena empfiehlt es sich freilich, ein Stückchen der Wurzel sorgfältig von Rinde zu befreien und dann für die Untersuchung etwas vom Holz abzuschaben:

A. Wurzeln von Dikotyledonen, also der Holzkörper einen geschlossenen, vom Kambium umgebenden Zylinder bildend.

I. Stärke meist reichlich vorhanden.

a) Holz im Querschnitt nicht normal, d. h. Markstrahlen und Holzstrahlen sind nicht zu unterscheiden.

1. Anordnung der Elemente des Holzes radial. In der Rinde Oxalatraphiden.
   α) Einzelkörner der Stärke des Holzes bis 8 μ groß. Riowurzel.
   β) × Einzelkörner der Stärke des Holzes bis 22 μ groß. Graubraune Carthagenawurzel.
   ×× Einzelkörner der Stärke des Holzes bis 15 μ groß. Im Holz zuweilen normale Markstrahlen. Rotbraune Carthagenawurzel.
2. Anordnung der Elemente des Holzes nicht radial. In der Rinde Oxalatraphiden. Gefäße bis 175 μ weit. Zellen des Parenchyms der Rinde zuweilen mit schwarzem Inhalt. Poaya de flor azul.

b) Holz im Querschnitt normal, d. h. Markstrahlen und Holzstrahlen sind zu unterscheiden.

1. In der Rinde Gruppen von Bastfasern, die tangential geordnet sind. Ipecacuanha fibrosa. (Vergl. auch Naregamia.)
2. Ohne Fasern in der Rinde.
   × Oxalatraphiden in der Rinde.
   + Stärkekörner der Rinde ungeschichtet, bis 6 μ groß. Markstrahlen des Holzes bis zwei Zellreihen breit. Ipecacuanha nigra.
   ++ Stärkekörner der Rinde deutlich geschichtet, Einzelkörner bis 22,5 μ, zusammengesetzte bis 42,5 μ messend. Markstrahlen des Holzes eine Zelle breit. Richardsonia scabra. (Vergl. Schweiz. Wochenschr. f. Ch. u. Ph. 1895, No. 31.)
   ×× Oxalatdrusen in der Rinde.
   ○ Riesenzellen in der Rinde. Triosteum perfoliatum. (Vergl. Arch. d. Ph. 1895, S. 118.)
   ○○ Sekretzellen mit orangerotem Inhalt in der Rinde. Rinde auffallend dünn. Die der Droge reichlich beigemengten Stengel haben in der primären Rinde Bastfasern. Naregamia alata („Ipecacuanha der Portugiesen" „Goa-Ipecacuanha"). (Vergl. Ztschr. d. österr. Ap.-V. 1900, S. 781.)

××× Oxalat in säulenförmigen Einzelkrystallen. Stärkekörnchen der Rinde klein, rund, spärlich. Ipecacuanha von Guatemala.

×××× Keine Oxalatkrystalle in der Rinde. Wurzeln von Polygalaceen.

\+ Markstrahlen des Holzes eine Zelle breit. Polygala carcasana.

++ Markstrahlen des Holzes drei Zellen breit. Polygala angulata (?).

II. Zucker führend.

Holz nicht normal; in der Rinde Oxalatraphiden. Psychotria emetica.

III. Inulin[1])

in anscheinend strukturlosen Massen in der Rinde, die aber bei kurzer Behandlung mit Chloralhydrat krystallinische Struktur erkennen lassen.

a) Holz normal. Steinzellen, Oxalatdrusen und Gerbstoffzellen in der Rinde. Heteropteris pauciflora.

b) Holz nicht normal. Steinzellen der Rinde sehr klein und nicht immer vorhanden, säulenförmige Oxalatkrystalle in der Rinde. Ionidium spec.

B. Rhizome von Monokotyledonen, also kein geschlossener Holzkörper, sondern einzelne konzentrische Gefäßbündel. Im Parenchym Zellen mit Oxalatraphiden und Sekretzellen mit braunrotem Inhalt, der mit Vanillin-Salzsäure leuchtend rot wird. Cryptocoryne spiralis Fisch. oder Lagenandra lancifolia Thw. („Falsche Ipecacuanha aus Ostindien.") (Vergl. Arch. d. Ph. 1891, S. 581.)

Erklärung der Tafeln.

Tafel I.

Fig. 1—4. Heteropteris pauciflora.

1. Querschnitt durch die Rinde. *a)* Steinzellen. *b)* Oxalatdrusen. *c)* Inulinklumpen.
2. Querschnitt durch eine mäßig angeschwollene Wurzel nach Behandlung mit Eisenchlorid, um die radial angeordneten Gerbstoffzellen *(g)* zu zeigen. *h.* Holz. *k.* Kork.
3. Markstrahl aus dem Tangentialschnitt, um die Einzelkrystalle von Oxalat *(k)* zu zeigen.
4. Querschnitt durch das Holz. *m.* Markstrahl. *g.* Gefäße.

[1]) Der Kürze halber sind die Kohlehydrate als Inulin bezeichnet, vergl. S. 669.

Fig. 5. Querschnitt durch das Holz der Ipecacuanha nigra. *m.* Markstrahl. *g.* Gefäße. *p.* Parenchym. *f.* Holzfasern [vergl. auch Tafel II, Fig. (1), (2), (3)].

Fig. 6. Querschnitt durch „Poaya de flor azul", um die regellose Anordnung der Gefäße zu zeigen.

Fig. 7—10. Rio-Ipecacuanha.

7. Querschnitt durch den äußeren Teil des Holzes, der die radiale Anordnung der Elemente erkennen läßt.
8. Querschnitt durch den inneren Teil des Holzes mit regelloser Anordnung der Elemente.
9. Tracheïdengefäß, die untere Oeffnung ist trichterförmig vorgezogen[1]).
10. Normales Gefäß.

Fig. 11. Tracheïdengefäß aus Carthagena-Ipecacuanha mit zwei Löchern an einem Ende.

Fig. 12. Libriformfaser aus Rio-Ipecacuanha.

Tafel II.

Fig. (1)—(3) Ipecacuanha nigra. (1) Tracheïdengefäße. (2) Normales Gefäß mit blindem Fortsatz. (3) Normales Gefäß.

Fig. 1—2. Markstrahlen aus Rio-Ipecacuanha.

Fig. 3—4. Markstrahlen aus grauer Carthagena-Ipecacuanha.

Fig. 5. Markstrahl aus rotbrauner Carthagena-Ipecacuanha.

Fig. 6. Markstrahl aus Ipecacuanha nigra.

Fig. 7. Dreireihiger Markstrahl einer Polygalaceenwurzel.

Fig. 8—10. Formen der Stärkekörner der Rio Ipecacuanha (8), grauen Carthagena-Ipecacuanha (9), rotbraunen Carthagena-Ipecacuanha (10). *a)* Stärkekörner der äußeren, *b)* der inneren Rinde, *c)* des Holzes.

Fig. 8—10. 700 mal vergrößert.

[1]) Bei den Gefäßen habe ich die Tüpfel nicht gezeichnet, da dieselben bei den mit Schulze'schem Gemisch behandelten Präparaten nicht mehr deutlich zu sehen sind.

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Strassburg.

Ueber die Einwirkung von Alkaloiden auf gewisse Oxydationsvorgänge.

Von E. Feder.

(Auszug aus der Inauguraldissertation Straßburg 1904.)

(Eingegangen den 27. XI. 1904.)

Die vorliegende Untersuchung wurde vorgenommen in weiterer Ausführung einiger von Prof. Ed. Schaer bereits veröffentlichter Abhandlungen.

Ihm hatten die erste Anregung zu seinen Beobachtungen gegeben verschiedene Angaben von Schlagdenhauffen. Derselbe fand, daß eine wässerige Lösung von Quecksilberchlorid auf eine Lösung von Guajaktinktur allein nicht verändernd einwirkte; fügte er zu dieser vorläufig völlig farblosen Mischung aber eine Spur eines freien Alkaloides, so konnte er eine fast sofortige energische Bläuung des Reaktionsgemisches feststellen. Die gleiche Eigenschaft der Pflanzenbasen, Oxydationswirkungen auszulösen bezw. zu beschleunigen, konstatierte Schlagdenhauffen in Bezug auf Mischungen von Cuprisalz- mit Pyrogallollösung.

In Wiederholung dieser Versuche fand Ed. Schaer die erwähnten Angaben bestätigt; er nannte die diesbezüglichen Aeußerungen der Alkaloide „aktivierende Wirkungen", „womit stets ein Einfluß auf irgend eine Oxydationswirkung bezeichnet werden soll, welche sich unter gewöhnlichen Bedingungen nicht oder nur langsam, bei Gegenwart des aktivierenden Stoffes aber deutlich und mit größerer Intensität vollzieht". Dabei benutzte er als Indikatoren für die Oxydationserscheinungen namentlich Aloinlösung, weiterhin Indigolösung, Anilin, Brasilinlösung. Ferner zog er neben Cuprisulfat und Merkurichlorid noch Silbernitrat zu seinen Versuchen heran.

Die diesbezüglichen, im vorliegenden niedergelegten Beobachtungen erstrecken sich auf das Verhalten von Cupri-, Merkuri-, Ferri-, sowie von Silber-, Goldoxyd- und Platinoxydsalzen.

Bei Ausführung dieses Teiles meiner Untersuchung verfuhr ich so, daß ich auf die Mischung der betr. Salzlösung mit der oxydablen Substanz zunächst eine Anzahl anorganischer sowie eine beschränkte Auswahl organischer alkalischer Stoffe einwirken ließ. Die augen-

fälligsten Erscheinungen habe ich dann nachher verwertet, um an ihrer Hand das Verhalten einer großen Anzahl von Basen namentlich pflanzlicher Herkunft zu studieren. Die hauptsächlich zur Verwendung gelangten oxydablen Stoffe sind folgende:

1. a) Alkoholische Guajakharzlösung (2%ig).
   b) Chloroformlösung der Guajakonsäure (1%ig).

Letztere wird, wie Paetzold zeigte, mit Vorteil da angewandt, wo man eine Beeinflussung des so empfindlichen Guajakblaus durch andere Substanzen (z. B. Säuren) befürchten muß.

2. Aloinlösung (0,5%ige wässerige mit etwa 10% Alkohol). Die hellgelbe Lösung wird durch Oxydation prachtvoll tiefrot gefärbt.
3. Wässerige Lösung von Indigokarmin.
4. Pyrogallollösung (1%ig).
5. Brenzkatechinlösung (1%ig). Seine alkalischen Lösungen färben sich bereits durch Luftsauerstoff nach und nach grün, dann blau und schwarz.
6. Hydrochinonlösung (1%ig).
7. Orcinlösung (1%ig). Die Lösung wird durch Oxydation prachtvoll rotbraun gefärbt.

Auch alle diese Lösungen wurden, um eine Ausscheidung der in alkoholischer Lösung zugefügten Alkaloide möglichst zu verhindern mit einem Zusatz von Alkohol versehen. Jodkaliumstärkelösung, die ja bei den Sauerstoffuntersuchungen Schönbein's eine so große Rolle spielte, konnte hier keine Verwendung finden, da Jodjodkaliumkleister durch die meisten Pflanzenbasen in ganz kurzer Zeit entbläut wird. Im folgenden seien die auffälligsten der konstatierten Tatsachen besprochen.

I. Cuprisulfat.

1. Guajaktinktur.

Bei Benutzung der Guajakpräparate erschien es geboten, eine möglichst verdünnte Kupfersalzlösung anzuwenden, da diese Lösung noch in ziemlich großer Verdünnung oxydierend auf Guajaktinktur einwirkt. Es stellte sich heraus, daß eine Lösung im Verhältnis 1:400000 erst nach einiger Zeit eine deutliche Bläuung der Guajaktinktur hervorrief. Nunmehr versetzte ich von dieser Verdünnung jeweilen etwa 5 ccm einerseits mit ca. $^1/_2$ ccm alkoholischer Guajakharzlösung, andererseits mit ca. 1 ccm Chloroform-Guajakonsäurelösung und fügte zu den Mischungen eine Spur einer sehr verdünnten Alkalilösung[1]) (KOH, NaOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$). Gleichzeitig stellte ich

[1]) Die große Verdünnung ist nötig wegen der bekannten großen Empfindlichkeit des Guajakblaus für Alkalien.

dann einen Kontrollversuch an. Es machte sich sehr schnell eine starke Beschleunigung des Oxydationsvorganges bemerkbar. Den gleichen Erfolg hatte der Zusatz von wenig MgO, sowie von alkalisch reagierenden Salzen, wie Borax.

Von Alkaloiden erwiesen sich als besonders stark aktivierend Atropin, Morphin, Veratrin, Cocain, Codein, Chinin, Cinchonidin; ein negatives Ergebnis erhielt ich mit keinem Alkaloid. Bemerkt sei, daß die Alkaloide stets in $^1/_{10}$ Norm.-Lösung angewandt wurden.

Ich werde nun im folgenden zunächst noch einige der bei Anwendung von Kupfersalzen sich ergebenden Erscheinungen besprechen und dann eine Erklärung derselben zu geben versuchen.

2. Aloinlösung.

Hier brauchte die Kupfersalzlösung nicht in so großer Verdünnung angewandt zu werden. Ich mischte je 5 ccm einer Kupfersulfatlösung 1 : 5000 mit 5 ccm der beschriebenen Aloinlösung. Dadurch färbte sich die zunächst hellgelbe Aloinlösung ein wenig dunkler.

Alsdann untersuchte ich das Verhalten der verschiedenen alkalischen Substanzen in Bezug auf dieses Gemisch. Auf Zusatz von sehr wenig Alkali trat schnell Bildung von Aloinrot ein. Und zwar ergab sich eine völlige Analogie zwischen den Aeußerungen der vorigen und dieser Reaktion. Auch hier veranlaßten die verschiedenen Alkaloide durchweg schnell die Auslösung einer energischen Oxydation, während Körper wie Coffein, Antipyrin u. a. neutral reagierende Substanzen ohne Einfluß blieben.

Zu bemerken ist, daß bei Anwendung von Kupfersalzen das erhaltene Aloinrot immerhin nicht die wunderschöne, himbeerartige Rotfärbung, sondern mehr eine Braunrotfärbung aufwies; erstere ist z. B. bei Oxydation des Aloins durch Quecksilberverbindungen, vor allem aber durch Gold- und Platinverbindungen zu sehen.

3. Indigolösung.

Bereits vor einer Reihe von Jahren ist von Ed. Schaer[1]) gezeigt worden, daß Ammoniak in ganz geringen Mengen Kupfersalze hinsichtlich ihrer Oxydationswirkungen auf Indigo zu aktivieren vermag. Diese Eigenschaft wird von einer ganzen Reihe anderer alkalischer Stoffe, z. B. von den Alkaloiden geteilt. Zu meinen Versuchen wählte ich eine Kupfersulfatlösung (1 : 5000). Von dieser mischte ich jedesmal 3 ccm mit 6 ccm einer dunkelblau gefärbten

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie 1874, I.

Indigolösung; in dieser Mischung beobachtete ich den Einfluß der alkalischen Substanzen. Durch Zusatz von Ammoniak erreichte ich, daß die Lösung bereits nach verhältnismäßig kurzer Zeit entfärbt war, während bei einer ohne Zusatz von Ammoniak angesetzten Probe die Intensität der Farbe lange Zeit ohne merkbare Abnahme blieb.

Genau wie Ammoniak wirkten außer den anorganischen Alkalien auch organische Amine, z. B. die verschiedenen Methylamine, ferner Cholin, Piperidin; von Alkaloiden besonders Atropin, Cocain, Codein, Morphin und Veratrin.

4. Pyrogallollösung.

Die erste Beobachtung des Verhaltens von Alkalien zu Mischungen von Kupfersalzlösungen mit Pyrogallollösungen stammt von F. Schlagdenhauffen[1]).

Durch Vorversuche ermittelte ich zuerst, daß die Erscheinungen am besten zu sehen waren bei Verwendung einer Kupfersulfatlösung im Verhältnis 1 : 2000, die ich mit der 1%igen Pyrogallollösung zu gleichen Teilen mischte. Die Mischung setzte ich dann der Wirkung der aktivierenden Substanzen aus. Die zunächst höchstens gelblich gefärbte Flüssigkeit nahm daraufhin in kurzer Zeit eine intensiv braune Färbung an. Im übrigen stimmten die Ergebnisse mit den bereits mehrfach erwähnten überein.

Von anderen oxydablen Substanzen erwiesen sich zu analogen Versuchen geeignet namentlich Brenzkatechin und Hydrochinon, während eine Beschleunigung der Oxydationswirkung von Kupfersalzen ebensowenig wie von anderen Metallsalzen gegenüber p-Phenylendiamin durch geringen Zusatz von Alkalien in keiner Weise zu erkennen war. Es mag das mit der basischen Natur des Phenylendiamins selbst zusammenhängen.

Andere Kupfersalze zeigen im wesentlichen das gleiche Verhalten wie das Kupfersulfat; beim Acetat mußten wegen seiner erheblich intensiveren Oxydationswirkung entsprechend größere Verdünnungen gewählt werden.

Wenn man sich nun die Frage stellt, wie die besprochenen Vorgänge zu erklären sind, so liegt es zunächst nahe, an einen Vergleich mit den Wirkungen alkalischer Kupferlösung zu denken, die ja bekanntlich stark oxydierende Eigenschaften aufweist[2]). Der direkte

[1]) Union pharmaceutique 15, 3 und 37 (1874).

[2]) So ist erst kürzlich Rosenthaler der Nachweis gelungen, daß sich in einer erst eine Stunde lang aufbewahrten Fehling'schen Lösung nach dem Erhitzen beim Ansäuern mit nicht oxydierbaren Säuren Kupferoxydul ausscheidet; in der Lösung konnte er dann Tartronsäure nachweisen.

Vergleich mit Fehling'scher Lösung ist aber nach meinen Beobachtungen nur zulässig bei der Reaktion mit Brenzkatechin; dieses vermag nämlich gleichfalls die Fällung von Kupferhydroxyd zu verhindern. Bei allen anderen Erscheinungen konnte man höchstens denken, daß etwa ausgefälltes Kupferhydroxyd an sich heftig oxydierende Eigenschaften gegenüber den oxydablen Körpern besitze.

Ich fällte aus Kupfersulfatlösung mit Natronlauge Kupferhydroxyd aus; nach sorgfältigem Auswaschen ließ ich dasselbe dann der Reihe nach auf die verschiedenen oxydablen Stoffe einwirken. Dabei beobachtete ich folgendes: Eine kleine Probe davon, zu mit Wasser verdünnter Guajaktinktur gesetzt, erzeugte fast augenblicklich Bildung von Guajakblau. Hellgelbe Aloinlösung wurde fast unmittelbar in die bereits früher geschilderte braunrote Flüssigkeit übergeführt. Tiefblaue Indigolösung wurde innerhalb ganz kurzer Zeit entfärbt, Pyrogallollösung sofort braun gefärbt. Hydrochinonlösung nahm schnell gelbe Färbung an; Brenzkatechin endlich löste nicht unbeträchtliche Mengen Kupferhydroxyd mit zunächst grüner Farbe auf.

Da nun die Pflanzenbasen in weitgehendem Maße Kupferhydroxyd auszufällen vermögen, so namentlich die Solaneenbasen Atropin, Hyoscyamin und Scopolamin, die Opiumbasen Morphin, Codein, Thebain, Papaverin, ferner die Alkaloide der Chinarinden, weiter Strychnin, Cocain, Veratrin, Coniin u. a., so glaube ich behaupten zu dürfen, daß die „aktivierenden Eigenschaften" der freien Pflanzenbasen ihre Erklärung in den geschilderten Angaben finden.

II. Quecksilberchlorid.

1. Guajaktinktur.

Zu meinen Versuchen benutzte ich eine Lösung von Quecksilberchlorid 1:1000. Dieselbe wirkte an sich nicht verändernd auf die Guajakpräparate. Auf Zusatz von sehr wenig Alkali trat in kurzer Zeit Bläuung ein. Außer den bereits mehrfach erwähnten anorganischen Alkalien wirkten hier besonders intensiv ein die fast unlöslichen Karbonate der alkalischen Erden. In diesen Fällen, wo ich mit trüben Lösungen arbeiten mußte, wählte ich die Methode der Ausschüttelung mit Chloroform. Die Wirkung war geradezu überraschend. Das Chloroform setzte sich sofort mit prachtvoll blauer Farbe ab.

Ammoniak zeigte hier, wie leicht erklärlich, absolut keine Aktivierung; es hätte ja sonst das entstehende Merkurichloramid, das in Wasser nahezu unlöslich ist, eine irgendwie erhebliche Oxydationskraft besitzen müssen.

Der Zusatz von Alkaloiden löste sehr bald eine mehr oder minder intensive Bläuung aus. Auffällig ist die sehr starke Aktivierung

durch die Chinarindenalkaloide Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin, die fast augenblicklich tiefe Blaufärbung des Reaktionsgemisches verursachten und stärker wirkten als selbst Atropin. Gegen Aloinlösung und Brenzkatechinlösung vermögen die Chinarindenbasen Quecksilberchlorid nicht in diesem hohen Maße zu aktivieren. Im vorliegenden Fall zeichnet sich auch Akonitin durch einen relativ bedeutenden Einfluß aus. Eine Erklärung für diese eigentümlichen Verhältnisse weiß ich nicht zu geben.

Im übrigen stimmen die Ergebnisse wesentlich überein mit dem Verhalten der Pflanzenbasen zu Quecksilberchlorid-Aloinlösung, über das im folgenden tabellarisch berichtet wird.

2. Aloinlösung.

Durch Vorversuche wurde festgestellt, daß bei Verwendung einer Quecksilberchloridlösung 1:500, die ich mit $^2/_3$ der 0,5%igen Aloinlösung vermischt hatte, die verschiedenen Erscheinungen sehr gut zu sehen waren. Wie bereits bemerkt, wurden die alkalischen Substanzen möglichst in alkoholischer Lösung angewandt. Die Aloinlösung blieb an sich durch Hinzufügen der Quecksilberchloridlösung vollständig unverändert, sodaß die Mischung eine hellgelbe Flüssigkeit darstellte.

Sehr leicht gestaltete sich nun die Beobachtung des Reaktionsverlaufes, wenn ich wenige Tropfen der alkoholischen Lösungen auf das Quecksilberchlorid-Aloingemisch aufträufelte. Es entstand dadurch an der Oberfläche eine gegen die untere hellgelbe Flüssigkeit wunderschön sich abhebende tief karmoisinrote Schicht. Fast verblüffend wirkten hier Baryum- und Calciumkarbonat, die (in der Kälte) in nicht langer Zeit eine prachtvoll rote Farbe hervorriefen; noch schneller zeigte denselben Einfluß Magnesiumoxyd. Diese Verbindungen wurden natürlich in Substanz zugefügt.

Bemerkenswert ist noch ein Unterschied in dem Verhalten der beiden Ptomaine Neurin und Cadaverin. Letzteres rief keine bemerkenswerte Veränderung der hellen Lösung hervor, während ersteres fast augenblicklich eine intensive Rotfärbung auslöste. (Wohl vermochte Cadaverin z. B. Silbernitrat gegen Orcinlösung wie Goldchlorid gegen Indigolösung bedeutend zu aktivieren.) Die Wirkung der Pflanzenbasen, die sämtlich in $^1/_{10}$ Normallösungen angewandt wurden, sei nachstehend in einer Tabelle veranschaulicht.

3. Brenzkatechinlösung.

1%ige Brenzkatechinlösung, mit Quecksilberchloridlösung 1:400 zu gleichen Teilen versetzt, bleibt eine Zeitlang völlig unverändert. Sehr allmählich nimmt sie dann unter langsamer Trübung grünliche

Quecksilberchloridlösung.

	Aloinlösung			Brenzkatechinlösung		
Akonitin	2 Tr.[1]	1 Min.[2]	deutlich rot	1 Tr.	¼ Min.	stark grün
Aspidospermin	1 „	2 „	„ „	2 „	½ „	„ „
Atropin	1 „	fast unmittelbar	intensiv rot	1 „	sofort	„ „
Belladonnin	1 „	½ Min.	deutlich rot	1 „	fast augenblicklich	„ „
Brucin	2 „	1½ „	„ „	1 „	¼ Min.	„ „
Chinidin	2 „	1½ „	„ „	1 „	¼ „	„ „
Chinin	2 „	1½ „	„ „	1 „	¼ „	„ „
Cinchonidin	2 „	2 „	„ „	1 „	½ „	„ „
Cinchonin	2 „	2 „	„ „	1 „	½ „	„ „
Cocain	1 „	¾ „	intensiv rot	1 „	¼ „	„ „
Codein	2 „	1 „	deutlich rot	1 „	¼ „	„ „
Coffein	ohne Wirkung			ohne Wirkung		
Colchicin	2 „	8 Stund.	schwach gelbrot	2 „	4 Min.	schwach grün
Coniin	2 „	2 Min.	intensiv rot	1 „	fast sofort	stark grün
Emetin	2 „	1½ „	deutlich rot	1 „	½ Min.	„ „
Hydrastin	2 „	1 „	intensiv rot	2 „	½ „	„ „
Hyoscyamin	1 „	¾ „	„ „	1 „	sofort	„ „
Morphin	2 „	2 „	deutlich rot	1 „	¼ Min.	„ „
Narcein	2 „	8 Stund.	schwach gelbrot	2 „	3 „	schwach grün
Narkotin	2 „	½ „	deutlich rot	2 „	1 „	deutl. grün
Nikotin	2 „	10 Min.	„ „	2 „	¼ „	stark grün
Papaverin	2 „	2 „	„ „	2 „	½ „	deutl. grün
Physostigmin	2 „	¾ „	intensiv rot	1 „	¼ „	stark grün
Pilokarpin	2 „	20 „	deutlich rot	2 „	1 „	deutl. grün
Scopolamin	2 „	1 „	intensiv rot	2 „	¼ „	stark grün
Solanin	2 „	1½ „	deutlich rot	2 „	½ „	„ „
Strychnin	2 „	½ „	intensiv rot	1 „	¼ „	„ „
Thebain	2 „	1½ „	deutlich rot	1 „	½ „	„ „
Veratrin	2 „	½ „	„ „	1 „	fast sofort	„ „

Färbung an. Auf Zusatz einer geringen Menge Alkali trat sofort eine schöne, intensive Grünfärbung ein; nach einiger Zeit bildete sich dann ein mißfarbiger Ton heraus. Auch die Alkaloide wirkten durchweg stark beschleunigend auf den Oxydationsvorgang; über ihr Verhalten sei ebenfalls in einer Tabelle berichtet.

4. Hydrochinonlösung.

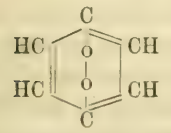
Quecksilberchloridlösung 1:1000 versetzte ich zu gleichen Teilen mit 1%iger Hydrochinonlösung; zu der farblosen Flüssigkeit fügte ich einige Tropfen sehr stark verdünnter Natronlauge. Alsbald trat eine

[1]) Tr. = Tropfen.
[2]) Min. = Minute.

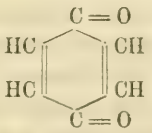
deutlich grünlich-gelbe Färbung auf, die allmählich zu Goldgelb nachdunkelte. Ich erhielt dabei unter Anwendung der verschiedenen anorganischen Körper wie auch der Alkaloide dasselbe Ergebnis.

Hydrochinon geht bekanntlich durch Oxydation in Chinon über, wobei Chinhydron als Zwischenprodukt entsteht. Der Nachweis des gebildeten Chinons gelang denn auch hier sowohl, wie bei der Oxydation durch die anderen Metallsalze unter dem Einfluß von Pflanzenbasen, auf folgende Weise.

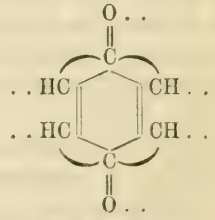
In der Literatur findet man unter den Eigenschaften des Chinons hervorgehoben die goldgelbe Färbung, den stechenden Geruch, seine Eigenschaft zu sublimieren. Oefters fehlt jedoch merkwürdigerweise die Angabe ganz ungleich interessanterer Daten; ich meine die intensiven Oxydationseigenschaften dieses Körpers, deren Nachweis Ed. Schaer bereits 1867[1]) führte. Er zeigte u. a., daß eine Chinonlösung Guajaktinktur augenblicklich bläut, Pyrogallussäurelösung sofort bräunt und ferner Bläuung des angesäuerten Jodkaliumkleisters verursacht. Die so eigentümlichen Oxydationswirkungen des Chinons fanden denn auch ihren Ausdruck in der 1867 von Graebe aufgestellten sogen. Superoxydformel:



Superoxydformel.



Ketonformel.



Thiele'sche Formel.

Dahingegen bietet die Ketonformel (Fittig), zu deren Begründung die Bildung eines Monoxims und eines Dioxims sowie die Addition von 2 Br und 4 Br anzuführen sind, keine Aufklärung für dieselben. Wohl findet man die Sondereigenschaften dieses Ketons ausgedrückt bei Annahme der Ketonformel unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Thiele'schen Partialbindungen; bei der Thiele'schen Chinonformel sind die Partialvalenzen des Karbonylsauerstoffs nicht verbraucht.

Durch die oben erwähnten Reaktionen gelang nun der Nachweis des gebildeten Chinons sehr gut. Hängte ich in die Oeffnung des Gefäßes, in welchem ich das Reaktionsgemisch einige Zeit hatte stehen lassen, einen Streifen mit Guajaktinktur getränktes Filtrierpapier, so färbte sich derselbe bald intensiv blau. Auf mit verdünnter Salzsäure

[1]) „Ueber eine neue Ozonverbindung organischer Natur", vorgetr. am 2. Febr. 1867. (Bern. Mitteil. 1867, No. 619.)

behandeltes Jodkaliumstärkepapier machte sich innerhalb kurzer Zeit derselbe Einfluß geltend. Weiter unterwarf ich das Reaktionsgemisch der Perforation mit Chloroform mittelst der bekannten, bei der toxikologischen Analyse zur Extraktion der Alkaloide verwendeten Perforatoren. Die resultierende, goldgelbe Chloroformlösung bläute Guajaktinktur augenblicklich; ferner färbte sie eine alkoholische Aloinlösung langsam rot. Eingedampft und mit warmem Wasser aufgenommen, gab der Auszug dann auch die übrigen Schaer'schen Oxydationsreaktionen.

Bei dieser Gelegenheit sei auch berichtet über einige, an anderer Stelle dieser Arbeit vorgenommene Versuche.

Wenn man eine wässerige Chinonlösung mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft stehen läßt, so bemerkt man alsbald ein Nachlassen der charakteristischen Eigenschaften dieses Körpers; der stechende Geruch nimmt ab und die Oxydationskraft gleichfalls. Weiter geht die hellgelbe Farbe in eine dunkelere, braune über. Es scheint dabei noch eine weitergehende Oxydation des Chinons stattzufinden. Schneller gehen die erwähnten Veränderungen vor sich beim Erwärmen der Lösung. Wie ich nun leicht feststellen konnte, daß der Zusatz von Alkaloiden und, allerdings in weit schwächerem Maße, sogar von Coffein die spontane Bräunung und Zersetzung einer wässerigen Pyrogallollösung einleitet, so lag es weiter nahe, auch den Einfluß von Basen auf die geschilderten Veränderungen der Chinonlösung zu untersuchen. Derselbe machte sich sehr bald in der Weise geltend, daß eine intensive Bräunung der Flüssigkeit in ganz kurzer Zeit eintrat.

Viel interessanter aber ist folgende Erscheinung. Eine mittelst Durchleiten von CO_2 von Luft befreite, unter Paraffin aufbewahrte Lösung von Chinon verändert ihr Aussehen während mehrerer Tage nicht. Wenn man nun in eine solche Lösung durch das Paraffin hindurch mittelst einer Pipette, die gleichfalls durch Durchleiten von CO_2 von Luft befreit ist, wenig basische Substanz bringt, so tritt mehr oder minder schnell gleichfalls eine Brauntärbung der Lösung ein. Dasselbe ist der Fall, wenn man eine völlig luftfreie Chinonlösung unter Luftabschluß kurze Zeit im Dampfbade erwärmt. Ich arbeitete bei diesen Versuchen mit peinlicher Sorgfalt; auch die Lösungen der basischen Stoffe wurden vor ihrer Anwendung von Luft möglichst befreit. Wenig Natronlauge rief nach kurzer Zeit Braunfärbung hervor, Natriumphosphat gleichfalls; sehr intensiv wirkten Piperidin, Methylamin und Propylamin. Von Alkaloiden äußerten einen heftigen Einfluß namentlich Atropin und Brucin; auch bei Zusatz von Chinin, Cinchonidin, Nikotin und Akonitin erfolgte Bräunung schon nach relativ

kurzer Zeit. Antipyrin löste denselben Vorgang, wenn auch nicht so intensiv, aus. Merkwürdig ist, daß Acetanilid und besonders Coffein nach der entgegengesetzten Richtung wirkten, indem die betr. Lösungen noch nach 8 Tagen hellgelb waren, während eine reine Chinonlösung längst braun geworden war.

Wenn es sich bei der geschilderten Bräunung des Chinons nun wirklich um eine Oxydation handelt, so ist man gezwungen, bei den eben besprochenen Versuchen eine Selbstoxydation anzunehmen, die ja auch in der organischen Chemie durchaus nicht ohne Beispiel ist. Ich möchte nur erinnern an das Verhalten des Jodosobenzols C_6H_5JO, das ebenfalls ein Oxydationsmittel ist (z. B. aus angesäuerter JK-Lösung Jod ausscheidet) und beim Erhitzen für sich in Jodbenzol C_6H_5J und Jodobenzol $C_6H_5JO_2$ zerfällt.

Da bekanntlich Merkurisalze mit Sauerstoffsäuren, wie Merkurinitrat und Merkurisulfat beim Uebergießen mit Wasser bald in unlösliche, basische Verbindungen verwandelt werden, konnte ich diese Salze nicht in meine Untersuchung einbeziehen. Quecksilberacetat wies zum Unterschied von Quecksilberchlorid direkt erhebliche Oxydationskraft auf. Bei Anwendung einer verdünnteren Quecksilberacetatlösung konnte ich allerdings ein analoges Verhalten der Alkalien wie bei den Versuchen mit Quecksilberchloridlösung beobachten; doch waren naturgemäß die Erscheinungen nicht so augenfällig wie bei jenen ersten Versuchen.

Das nächstliegende zur Erklärung der oben geschilderten Vorgänge ist a priori auch hier wohl die Annahme, daß ausgefälltes Quecksilberoxyd die intensiven Oxydationserscheinungen auslöste. Doch möge man sich erinnern, daß die gleichen Reaktionen ja auch manchmal in Fällen mit einer geradezu überraschenden Intensität erfolgten, in welchen eine solche Ausscheidung in keiner Weise zu bemerken war, wie z. B. bei Zusatz der Karbonate der alkalischen Erden und verschiedener Alkaloide in der Kälte.

Trockenes Quecksilberoxyd rief in Guajakharzlösung und Aloinlösung selbst nach stundenlangem Stehen eine irgendwie lebhafte Bläuung bezw. Rötung nicht hervor. Hydrochinonlösung wurde allerdings schnell goldgelb gefärbt.

Auch ein frisch dargestelltes, noch feuchtes Präparat ließ auf die beiden ersten Stoffe eine kräftige Einwirkung erst nach einiger Zeit erkennen; am heftigsten war dieselbe wieder in Bezug auf Hydrochinonlösung. Fast augenblicklich entstand eine goldgelbe Färbung, das gebildete Chinon äußerte seine Anwesenheit durch den ihm eigentümlichen stechenden Geruch, und nach einiger Zeit schieden sich kleine glänzende Krystalle ab, die dann noch durch die bereits geschilderten Reaktionen näher charakterisiert werden konnten.

Da nun bei Ausführung meiner Versuchsreihe in allen Fällen das Quecksilberchlorid im Ueberschuß geblieben war, so war überall da, wo überhaupt eine Ausscheidung zu beobachten war, die Bildung von Quecksilberoxychlorid anzunehmen.

Gebrannte Magnesia scheidet mit Quecksilberchloridlösung bereits in der Kälte Quecksilberoxychlorid ab, wohingegen eine Abscheidung ähnlicher Verbindungen durch die Karbonate der alkalischen Erden erst in der Wärme bewirkt wird. Ich fällte nun aus Quecksilberchloridlösung mit Baryumkarbonat in der Wärme; der Niederschlag wies stark oxydierende Eigenschaften auf. Sodann ließ ich bis zur vollständigen Klärung absetzen und filtrierte; nun ergab sich, daß auch das völlig klare Filtrat innerhalb ganz kurzer Zeit Quajaktinktur bläute, Aloinlösung rötete usw.

Hierauf schüttelte ich 0,05 g Baryumkarbonat mit 10 ccm Quecksilberchloridlösung 1:500 in der Kälte mehrmals kräftig durch und ließ dann vollständig absetzen; das Filtrat vom schneeweiß gebliebenen Baryumkarbonat wirkte gleichfalls kräftig oxydierend, namentlich auf Guajaktinktur und Aloinlösung. Ein Versuch mit Calciumkarbonat führte zu demselben Ergebnis. Um mich nun namentlich im letzteren Falle nicht durch die immerhin nicht ganz unbeträchtliche Löslichkeit des Karbonats täuschen zu lassen, insofern nämlich, als dasselbe auch im Filtrat in gewissen Mengen vorhanden sein konnte, schlug ich noch einen anderen Weg ein.

Ich ließ einerseits genau 0,05 g Calciumkarbonat mit 10 ccm Wasser (I), andererseits genau dieselbe Menge mit 10 ccm Quecksilberchloridlösung 1:500 (II) ungefähr 20 Minuten lang stehen. Ferner stellte ich eine Mischung aus ⅓ Quecksilberchloridlösung und ⅔ Aloinlösung, sowie weiter eine solche aus Quecksilberchloridlösung und Guajaktinktur her. Zu je 10 ccm dieser Mischungen setzte ich dann erstens 20 Tropfen des klaren Filtrates I, zweitens 20 Tropfen der kräftig geschüttelten Mischung I und drittens 20 Tropfen des klaren Filtrates II. Es zeigte sich, daß im letzten Falle die Bildung von Guajakblau und Aloinrot in ungefähr derselben kurzen Zeit vollendet war, wie beim Zusatz von 20 Tropfen der Ausschüttelung I. Der Zusatz des Filtrates I löste erst nach langem Stehen eine sehr schwache Wirkung aus.

Damit ist wohl der Beweis geliefert, daß auch in Fällen, in welchen eine Abscheidung von Quecksilberoxychlorid keineswegs zu beobachten ist, sich ähnliche Verbindungen in geringen Mengen zu bilden vermögen, die nicht unlöslich sind und ziemlich kräftig oxydierend wirken.

Ich untersuchte nun das Verhalten einer Reihe von Alkaloiden in Bezug auf die erwähnten Erfahrungen. Zunächst versetzte ich überschüssige Atropinlösung mit etwas Quecksilberchloridlösung. Es fiel alsbald ein hellgelber, flockiger, lockerer Niederschlag, der mit dem Zusammenballen und Dichterwerden, namentlich beim Auswaschen mit weingeisthaltigem Wasser eine dunklere Färbung annahm, und den ich als quecksilberoxydhaltig nachweisen konnte. Auch Cocain z. B. verursachte zunächst eine helle Fällung, die allmählich nachdunkelte. Andererseits ließ ich bei der Fällung mit Atropin das Quecksilberchlorid im Ueberschuß; nach dem Absetzen filtriert, zeigte die Flüssigkeit genau dieselben oxydierenden Fähigkeiten wie das Filtrat von der Ausschüttelung der Quecksilberchloridlösung mit den Karbonaten der alkalischen Erden. Ebenso verhielten sich die Filtrate von Niederschlägen, die ich erhielt mit Veratrin, Cocain, Morphin, Codein, Akonitin, Thebain.

III. Silbernitrat.

Auch das Oxydationsvermögen des Silbernitrats wird durch Zusatz von alkalischen Substanzen ganz bedeutend verstärkt. Auf Guajaktinktur und Aloinlösung wirkt Silbernitrat noch in so großer Verdünnung (1 : 100000) unter sofortiger Bläuung bez. Rötung ein, daß ich zur Anstellung meiner Versuche sehr verdünnte Lösungen wählen mußte; wodurch dann andererseits wieder die Beobachtung erschwert wurde. Am leichtesten gestaltete sich diese bei Verwendung von Orcinlösung.

Auf Orcinlösung wirkt eine einigermaßen konzentrierte Silbernitratlösung sehr schnell unter lebhafter Rotfärbung ein. Bei größerer Verdünnung nimmt jedoch das Oxydationsvermögen der Silbersalzlösung gegenüber Orcin schnell ab und bei Anwendung einer Silbernitratlösung 1 : 10000 war längere Zeit hindurch, eine Veränderung der gänzlich farblosen Mischung (gleiche Teile) nicht zu beobachten. Durch Hinzufügen von wenig alkalischer Substanz wurde jedoch alsbald eine Oxydationswirkung ausgelöst. Die Färbung wurde zuerst schön rosa, dunkelte dann schnell nach und ging schließlich in tief Braunrot über.

Es erwies sich so die frisch hergestellte Silbernitrat-Orcinlösung als ein sehr empfindliches Reagens auf alkalische Substanzen. Nahezu sämtliche Alkaloide verursachten eine erhebliche Aktivierung; über ihr Verhalten sei tabellarisch berichtet.

Der Einfluß der alkalischen Stoffe auf das Verhalten von Silberacetatlösung gegenüber oxydablen Stoffen entsprach im ganzen dem im vorhergehenden Gesagten.

Zunächst ist zu bemerken, daß Silberacetatlösung an sich nicht so intensiv oxydierte wie Silbernitrat. Ferner ist in einigen Fällen

die Aktivierung durch Alkalien nicht sehr deutlich zu sehen. In besonderer Weise zeigt sich das auch, wenn man die Pflanzenbasen oder z. B. Kalilauge einträgt in mit Guajaktinktur versetzte Silberacetatlösung. Ich glaube, nicht fehl zu gehen, wenn ich diese Eigen-

Silbernitratlösung.

Orcinlösung.

Akonitin . . .	4 Tr.	1½ Min.	stark rotbr.	Emetin	4 Tr.	15 Min.	deutl. rotbr.
Aspidospermin	4 „	3 „	deutl. rotbr.	Hydrastin . .	4 „	10 „	„ „
Atropin . . .	2 „	¼ „	stark rotbr.	Hyoscyamin .	2 „	½ „	stark rotbr.
Belladonnin .	nicht deutlich zusehen	—	—	Morphin . . .	2 „	½ „	braunschwarz
Berberin . . .		—	—	Narcein . . .	—	—	—
Brucin	4 Tr.	4 Min.	deutl. rotbr	Narkotin . . .	4 Tr.	20 Min.	schwach rosa
Chinidin . . .	4 „	5 „	„ „	Nikotin. . . .	4 „	5 „	deutl. rotbr.
Chinin	4 „	5 „	„ „	Papaverin . .	4 „	15 „	schwach rotbr.
Cinchonidin .	4 „	5 „	„ „	Physostigmin	2 „	1 „	stark rotbr.
Cinchonin . .	4 „	5 „	„ „	Pilokarpin .	4 „	15 „	deutl. rotbr.
Cocain	2 „	2 „	deutl., bald nachher stark rotbr	Scopolamin .	4 „	5 „	„ „
Codein	2 „	2 „	deutl. rotbr	Solanin. . . .	4 „	15 „	schwach rotbr.
Coffein	—	—	—	Strychnin . .	2 „	2 „	deutl. rotbr.
Colchicin. . .	—	—	—	Thebain . . .	4 „	4 „	„ „
Coniin	2 „	1½ Min.	deutl. rotbr.	Veratrin . . .	2 „	1 „	„ „

tümlichkeiten der so großen Empfindlichkeit des Guajakblau für Alkalien zuschreibe. Bei Einwirkung von KOH auf Silberacetatlösung fällt Silberoxyd, es bildet sich das alkalisch reagierende Kaliumacetat und wenn nun noch gar geringe Mengen Kali im Ueberschuß vorhanden sind, so ist das erwähnte Verhalten durchaus zu verstehen. Ich fand denn auch in der Tat, daß ich in diesem Fall mit Vorteil möglichst geringe Mengen der alkalischen Stoffe mittelst eines Glasstabes in das Reaktionsgemisch eintrug.

Es ist bekannt, mit welcher Leichtigkeit Silberoxyd ein Oxydationsvermögen äußert. Namentlich zeigt sich diese Eigenschaft bei einem frisch gefällten Präparat. Eine Spur eines solchen, gut ausgewaschenen Niederschlages rief augenblicklich in Guajaktinktur intensive Bläuung, in Aloinlösung die eigentümliche Rotfärbung hervor. Auch auf Indigolösung wirkte das Oxyd heftig ein; Orcinlösung färbte es sofort tief braunrot.

Bei Untersuchung des Verhaltens von Alkaloiden zu Silbersalzlösung fand ich, daß die freien Basen, z. B. Atropin, Hyoscyamin, Veratrin, Cocain, Strychnin, Brucin, Emetin, Akonitin, Codein, Morphin mit solcher Leichtigkeit Silberoxyd ausfällen, daß ich in allen Fällen, in denen ich durch Pflanzenbasen kräftigere Aktivierungen der Silber-

salze konstatieren konnte, dieses der Wirkung des Silberoxyds zuschreiben muß.

IV. Ferrichlorid.

1. Guajaktinktur.

Eisenchloridlösung vermag Guajakpräparate noch in ziemlicher Verdünnung zu bläuen. So wirkte sie in einem Verhältnis von 1 : 50000 noch sehr kräftig, dann aber nimmt die Oxydationskraft auch ganz frisch bereiteter Lösungen merklich ab. Eine Verdünnung 1 : 70000 bläut noch ziemlich deutlich, eine solche von 1 : 100000 aber bleibt bereits ohne Wirkung.

In keinem Fall konnte durch Spuren alkalischen Zusatzes eine Beschleunigung des Oxydationsvorganges konstatiert werden. Im Gegenteil, in den meisten Fällen war ein Hinausschieben des Eintrittes der Bläuung gar nicht zu verkennen.

2. Aloinlösung.

Eine im Verhältnis 1 : 10000 frisch hergestellte Eisenchloridlösung ruft in Aloinlösung (zunächst schmutzige) Rotfärbung hervor.

Ich beobachtete das Verhalten der Alkalien in Bezug auf verschiedene Mischungen von Eisenchloridlösung und Aloinlösung. Es zeigte sich, daß auf die alkalischen Zusätze hin schnell eine leichte Bräunung der Flüssigkeit eintrat, die man für eine Einleitung zur Bildung von Aloinrot zu halten, leicht geneigt sein könnte, die aber wahrscheinlich nichts anderes war als die Aeußerung fein verteilten Eisenhydroxyds. Während nun eine zur Kontrolle jeweilen im gleichen Verhältnis angesetzte Reaktion ohne alkalischen Zusatz nach einiger Zeit deutlich die oben erwähnte etwas schmutzige Rotfärbung aufwies, blieb bei dem anderen Versuch die Braunfärbung bestehen. Setzte ich nun zu jeder Probe mittelst eines Glasstabes eine geringe Spur Salzsäure, so ging die Braunfärbung schnell über in die hellgelbe Aloinfarbe, während bei der Kontrollprobe nunmehr eine prachtvoll rotgefärbte Lösung sich zeigte.

3. Pyrogallollösung.

Das Verhalten von Pflanzenbasen zu Mischungen von verdünnter Ferrichloridlösung mit Pyrogallollösung ist zuerst von Schlagdenhauffen beobachtet worden und in einem Aufsatze „Sur l'oxydation de l'acide pyrogallique“ geschildert worden. Schlagdenhauffen bemerkte, daß in solchen Lösungen auf Zusatz von Alkaloiden eine lebhafte Blaufärbung eintritt. Doch sind die auftretenden Erscheinungen, wie auch sonst vielfach, nicht ganz erschöpfend dargestellt. Der Vorgang ist folgender:

Verdünnte Eisenchloridlösung (1 : 10000) färbt Pyrogallollösung zunächst prachtvoll blau. Dabei wird durch Reduktion Eisenchlorür gebildet und Salzsäure befreit. Die freie Säure führt die Blaufärbung alsbald in schwach Purpurrot über. Neutralisiert man die freie Säure nun vorsichtig mit alkalischen Substanzen (Kalkhydrat, Atropin), so geht die Färbung wieder in das intensive Blau über. Fügt man dann etwas Alkali im Ueberschuß zu, so tritt schöne Dunkelrotfärbung auf. Wenig ausgewaschenes Eisenhydroxyd erzeugte in Pyrogallollösung schnell die charakteristische Blaufärbung, die hier, also in neutraler Lösung bestehen blieb. Machte ich die Lösung durch Zusatz von Pflanzenbasen schwach alkalisch, so resultierte sofort eine sehr schön dunkelrot gefärbte Flüssigkeit.

Auch hier kann von einer Verstärkung der Oxydationswirkung des Eisenchlorids durch Zusatz von Alkaloiden keine Rede sein.

4. Brenzkatechinlösung.

Eisenchloridlösung (1 : 10000) erzeugt in Brenzkatechin bald eine lebhafte Grünfärbung. Setzt man vorsichtig wenig Alkali zu, so entsteht sofort eine prachtvolle Blaufärbung. Fügt man dann weiter ein wenig Alkali zu, so schlägt die Farbe plötzlich in tiefes Rot um. Dieses Rot geht durch vorsichtigen Säurezusatz wieder in Blau, dann

Brenzkatechinlösung
durch Eisenchlorid grün gefärbt.

Grün geht über	in Blau dann weiter	in Rot durch	im ganzen	Grün geht über	in Blau dann weiter	in Rot durch	im ganzen
Akonitin	1 Tr.	4 Tr.		Emetin	2 Tr.	—	
Aspidospermin	2 „	7 „		Hydrastin	1 „	—	
Atropin	1 „	3 „		Hyoscyamin	1 „	3 Tr.	
Belladonnin	1 „	4 „		Morphin	2 „	12 „	
Berberin	—	—		Narcein	20 „	—	
Brucin	2 Tr.	5 Tr.		Narkotin	3 „	—	
Chinidin	1 „	6 „*)		Nikotin	2 „	—	
Chinin	1 „	6 „*)		Papaverin	2 „	—	
Cinchonidin	1 „	6 „*)		Physostigmin	2 „	7 Tr.	
Cinchonin	1 „	7 „*)		Pilokarpin	1 „	—	
Cocain	1 „	4 „		Scopolamin	2 „	8 Tr.	
Codein	2 „	5 „		Solanin	2 „	—	
Coffein	auf reichl. Zusatz wird die Lösung dauernd blau			Strychnin	1 „	6 Tr.	
Colchicin	bleibt grün			Thebain	1 „	6 „	
Coniin	2 Tr.	6 Tr.		Veratrin	2 „	5 „	

*) Doch ist bei den Chinabasen die Rotfärbung keine sehr deutliche.

in Grün über. Eisenhydroxyd erzeugt in Brenzkatechinlösung allmählich intensive Blaufärbung: die Lösung färbt sich durch Spuren Säure einerseits grün, durch geringe Mengen Alkali andererseits rot. Auch z. B. das gegen Lackmus und Phenolphthalein nicht reagierende Anilin ruft diese Veränderung hervor.

Die besprochene Mischung eignet sich sehr gut zu einer vergleichenden Beobachtung des diesbezüglichen Verhaltens der Alkaloide; einmal sind die Farbenumschläge sehr scharf, dann aber gewahrt man einerseits den Eintritt der neutralen, andererseits den der alkalischen Reaktion.

Ich versetzte 500 ccm (1%ige) Brenzkatechinlösung mit zehn Tropfen Eisenchloridlösung (1:20) und fügte dann tropfenweise zu je 5 ccm der grünen Flüssigkeit die Alkaloidlösungen, wobei ich nach Zusatz eines jeden Tropfens umschüttelte.

V. Goldchlorid.

Es wurde sowohl Goldchlorwasserstoffsäure, $AuCl_4H + 4H_2O$, als auch Goldchlorid-Chlornatrium in Bezug auf die Beeinflussung ihrer Oxydationskraft durch alkalische Substanzen untersucht, und zwar waren die Ergebnisse bei Anwendung der Säure wie des Salzes durchweg dieselben. Bei Verwendung von Guajaktinktur und Aloinlösung wurde mit Vorteil eine Goldchlorid-Chlornatriumlösung 1:10000 benutzt. Eine erhebliche Beschleunigung des Reaktionseintrittes durch Zusatz von Alkaloiden wurde in beiden Fällen festgestellt.

Die Möglichkeit einer genauen Beobachtung des Reaktionsverlaufes gewährte am besten die Benutzung von

Indigolösung.

Auf dunkelblaue Indigolösung wirkt eine konzentriertere Goldchlorid-Chlornatriumlösung sehr heftig unter Entbläuung ein: eine Salzlösung von der Verdünnung 1:2000 vermag die blaue Flüssigkeit nur mehr allmählich zu entfärben. Ein Zusatz von Alkalien beschleunigt den Eintritt der Bleichung ganz bedeutend. Setzte ich z. B. zu einer noch tiefblau gefärbten Goldsalz-Indigolösung eine Spur Ammoniak, so entstand fast unmittelbar eine vollständig farblose Flüssigkeit. In derselben Weise wirkten mehr oder minder die sämtlichen angewandten anorganischen Alkalien, wie auch die Pflanzenbasen.

Dadurch, daß hier die Entfärbung durch Goldsalzlösung in der bez. Verdünnung allein nicht so schnell erfolgte, wie in den beiden vorhergehenden Fällen die Bildung von Guajakblau beziehungsweise Aloinrot, konnte ich im vorliegenden Fall auch noch deutliche Be-

schleunigungen konstatieren bei Zusatz von Anilin, Antipyrin, Coffein und, nicht ganz so deutlich, von Acetanilid. Es müssen dabei also wohl andere Verhältnisse eine Rolle spielen, als sie bei der Aktivierung von Cupri-, Merkuri- und Silbersalzen obwalteten. Das folgt auch aus folgender Beobachtung. Bei Zusatz von einem Tropfen einer $^1/_{10}$ Normal-Lösung eines stärker basischen Alkaloides, z. B. Atropin, Hyoscyamin, Cocain, Morphin zu 10 ccm Reaktionsgemisch zeigte sich, daß der Einfluß kein den Eintritt der Entbläuung beschleunigender war, sondern ein konservierender, wie ich an der Hand einer Kontrollreaktion feststellen konnte. Im ersten Augenblick hätte man also leicht zu der Annahme versucht sein können, daß diese Alkaloide hier überhaupt nicht aktivierend einwirkten.

Dieses doch sehr auffällig erscheinende Resultat änderte sich jedoch sofort, wenn ich mittelst eines Glasstabes nur eine geringe Spur z. B. Atropinlösung dem Reaktionsgemisch zufügte; es erfolgte dann schnell Entbläuung.

Goldchlorid-Chlornatrium-Indigolösung

	entfärbte sich nach Zusatz von	in		entfärbte sich nach Zusatz von	in
Akonitin	1 Tr.	½ Min.	Emetin	Spur	¼ Min.
Aspidospermin .	1 „	¼ „	Hydrastin	1 Tr.	¼ „
Atropin	Spur	¼ „	Hyoscyamin . . .	Spur	½ „
Belladonnin . . .	1 Tr.	fast sofort	Morphin	„	¼ „
Berberin	—	—	Narcein	—	—
Brucin	1 Tr.	¼ Min.	Narkotin	1 Tr.	¾ Min.
Chinidin	1 „	¼ „	Nikotin	1 „	½ „
Chinin	1 „	¼ „	Papaverin	1 „	½ „
Cinchonidin . . .	1 „	¼ „	Physostigmin . .	1 „	fast sofort
Cinchonin	1 „	¼ „	Pilokarpin	1 „	¼ Min.
Cocain	Spur	fast sofort	Scopolamin . . .	1 „	¾ „
Codein	1 Tr.	„ „	Solanin	Spur	¾ „
Coffein	1 „	1 Min.	Strychnin	1 Tr.	½ „
Colchicin	—	—	Thebain	1 „	¼ „
Coniin	1 Tr.	½ Min.	Veratrin	Spur	¾ „

Es erscheint hiernach die Annahme gerechtfertigt, daß zunächst die geringe Menge des freien Alkaloides zur Beseitigung der saueren Reaktion der Lösung beansprucht wird, und daß es dann zur Bildung des betreffenden Alkaloidchloraurates kommt. Da nun diese, wie ich in den verschiedensten Fällen feststellte, in erheblich geringerem Maße Oxydationswirkungen äußern, als die Lösungen der Goldsalze, so ist das geschilderte Verhalten der freien Alkaloide zu verstehen.

Die mit einer größeren Anzahl von Pflanzenbasen durchgeführte Reaktion sei ebenfalls durch eine Tabelle veranschaulicht. Die Alkaloide setzte ich tropfenweise zu je 5 ccm der tiefblauen Flüssigkeit. Zu bemerken ist noch, daß in vielen Fällen, nachdem die Flüssigkeit vollständig farblos geworden war, sich langsam eine violette Färbung heranbildete, so bei Codein, Aspidospermin, Thebain, Narkotin, Solanin, Physostigmin und Strychnin.

VI. Platinchlorid.

Hier ergab sich ebenfalls im ganzen eine Uebereinstimmung hinsichtlich des Verhaltens der komplexen Säure $PtCl_6H_2$ wie des Kaliumplatinchlorids. Erstere wurde meist in der Verdünnung 1 : 1000, letzteres in einer solchen 1 : 400 angewandt.

Auch hier wurde eine bedeutende Verstärkung des Oxydationsvermögens der Verbindungen durch Zusatz von Alkaloiden ausgelöst. Am besten zu konstatieren ist diese in Bezug auf Indigolösung und Aloinlösung. Im letzteren Falle ist, genau wie bei der Oxydation des Aloins durch Goldchlorid die prachtvoll intensive Rotfärbung des Reaktionsproduktes hervorzuheben.

Bei einem Blick in die voraufgehenden Tabellen sieht man sofort, daß die Pflanzenbasen sich zu den einzelnen Reagentien durchaus nicht in völlig analoger Weise verhalten.

Ed. Schaer hat bereits vor mehreren Jahren eine Reihe von Alkaloiden in Bezug auf ihr Verhalten gegenüber salzsäurehaltiger Cyaninlösung[1]) untersucht. Das Ergebnis zeigt gleichfalls von den vorhin tabellarisch zusammengestellten Resultaten in Einzelheiten Abweichungen. So sagt denn Professor Schaer in der betreffenden Abhandlung:

„Dem mit einer größeren Reihe der wichtigeren Pflanzenbasen spezieller vertrauten und berufsmäßig sich beschäftigenden pharmazeutischen Fachmanne kann es bei Durchsicht der immer mehr anschwellenden Alkaloid-Literatur und bei gelegentlicher Zusammenstellung eigener Beobachtungen nicht entgangen sein, daß . . . . ., in öfterer Abweichung von den normaleren Verhältnissen bei den anorganischen Basen, die einzelnen, als Alkalinität zu deutenden physikalisch-chemischen Eigenschaften der Alkaloide bei den einzelnen Pflanzenbasen keineswegs stets gleichmäßig auftreten, vielmehr da und dort gegen Erwarten besonders stark oder umgekehrt auffallend schwach entwickelt sind. Es erscheint deshalb stets gewagt, etwa aus dieser

[1]) Ztschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1896, No. 2 u. 3.

oder jener basischen Eigenschaft eines neu dargestellten Alkaloides a priori auf einen bestimmten Grad anderweitiger Merkmale der Alkalinität zu schließen."

Vor allem ist, wie bereits betont, auffallend, in welch' hohem Grade Quecksilberchlorid gegen die Guajakpräparate durch die Alkaloide der Chinarinden aktiviert wird, während es gegen andere oxydable Stoffe eine viel größere Aktivierung durch Atropin, Hyoscyamin, Cocain und andere Basen erfährt. Ferner zeigen namentlich Akonitin und Colchicin in den einzelnen Fällen ein abweichendes Verhalten.

Andererseits zeigen die Versuche, daß die besprochenen Erscheinungen, namentlich die bei Mischungen von Quecksilberchloridlösung mit Guajaktinktur, Aloinlösung oder Brenzkatechinlösung, sowie von Silbernitrat- mit Orcinlösung auftretenden, qualitativ gesprochen wirklich äußerst empfindliche Reaktionen auf freie Alkaloide darstellen, die allerdings dadurch an Wert verlieren, daß sie auch durch andere Basen hervorgerufen werden.

Bei dem in der toxikologischen Analyse üblichen Verfahren der Ausschüttelung bez. Perforation von wässerigen Lösungen der Alkaloidsalze mit Aether oder Chloroform gehen, wie durch Angaben von Dragendorff und Otto bekannt geworden ist, auch aus der sauren Lösung einige Alkaloide in diese Lösungsmittel über.

Liegt nun zunächst die Vermutung nahe, daß infolge hydrolytischer Dissociation der Salze nur das freie Alkaloid in das Lösungsmittel übergeht, so ist doch für manche Fälle auch der Uebergang von Alkaloidsalz in das Chloroform bez. den Aether festgestellt worden. Durch die im vorhergehenden geschilderten Reaktionen ist es nun ein Leichtes, das Vorhandensein von freiem Alkaloid qualitativ nachzuweisen.

Ich löste je 0,1 Alkaloidsalz in 50 ccm Wasser, säuerte mit der betr. Säure an und unterwarf die Lösungen der Perforation mit Chloroform. Während die mit HCl angesäuerte Lösung des Codein. hydr. eine immerhin nachweisbare Menge freien Alkaloids in das Chloroform übergehen ließ, war ein solcher Uebergang aus den mit Phosphorsäure und Citronsäure versetzten Lösungen nicht zu konstatieren. Auch in dem Perforat der mit Schwefelsäure, sowie mit Weinsäure angesäuerten Atropinlösung waren geringe Mengen freien Alkaloids nachweisbar. Bei der Perforation einer weinsauren Veratrinlösung wurde ebenfalls auf die beschriebene Weise der Uebergang von wenig freiem Alkaloid in das Lösungsmittel konstatiert. Ein solcher war dagegen nicht festzustellen bei salzsauren und weinsauren Lösungen von Chinin und von Cocain.

Verhalten der Alkaloide bei verschiedenen Traubenzuckerproben.

Die meist angewandte Probe auf Traubenzucker besteht bekanntlich in der Reduktion von Kupferoxyd zu Kupferoxydul in alkalischer Lösung unter Oxydation der betreffenden Zuckerart. Auch bei dieser Reaktion liegt eine der zahlreichen Oxydationswirkungen von Cuprisalzen vor, deren Intensität durch die Anwesenheit basischer Stoffe sehr wesentlich erhöht wird. Wie bereits bei einer früheren Gelegenheit erwähnt, hat Rosenthaler[1]) den Nachweis geführt, daß in Fehling-scher Lösung nach kurzem Aufbewahren sogar eine Oxydation der Weinsäure eintritt. Bei Ausführung meiner Versuche machte ich nun die Erfahrung, daß auch in neutraler Lösung bezw. in schwach sauer reagierender, eine merkbare Reduktion des Kupferoxyds, wenn auch in ganz erheblich schwächerem Maße stattfindet. Eine für meine Zwecke hergestellte, mit Seignettesalz versetzte Kupfersulfatlösung, die ich einige (ca. 3) Wochen hatte stehen lassen, zeigte nach dieser Zeit ein schwaches, jedoch deutliches Absetzen von Kupferoxydul.

Aus Mitteilungen von Ed. Schaer in seiner Abhandlung: „Einige Beobachtungen über die Biuretreaktion, sowie die Zuckerreaktion mittelst alkalischer Kupferlösung" geht nun hervor, daß das Zustandekommen der letzteren Reaktion keineswegs gebunden ist an das Vorhandensein von Kalilauge oder Natronlauge, daß vielmehr eine Reduktion zu Kupferoxydul auch stattfindet bei Gegenwart von Barythydrat und Kalkhydrat, von gebrannter Magnesia, von Borax und Natriumkarbonat, ferner von Piperidin, Trimethylamin, Coniin und Nikotin. Diese Versuchsreihe habe ich in Bezug auf eine große Anzahl anderer Basen ausgedehnt.

Ammoniak vermag selbstverständlich nicht an die Stelle der Natronlauge zu treten, da es bekanntlich Kupferoxydul löst. Ersetzt man daher die Natronlauge durch Ammoniak und reduziert mit Traubenzucker, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, die jedoch bereits beim Schütteln an der Luft durch Oxydation leicht wieder blaue Färbung annimmt. Bei Anwendung von Calciumkarbonat zeigte sich nach $1^1/_2$stündigem Erhitzen im Wasserbade eine schwache Reduktion insofern, als auf dem weißen Karbonat sich Spuren ausgeschiedenen Kupferoxyduls deutlich abhoben.

Eine ziemliche intensive Reduktion trat ein bei Gegenwart mancher organischer Basen, wie Aethylamin, Diäthylamin, Dimethylamin, Cholin, Neurin. Nunmehr unter Ersatz der Natronlauge durch eine Reihe der stärkst basischen Alkaloide angestellte Reduktionsversuche hatten Erfolg bei Anwendung von Atropin, Brucin, Bella-

[1]) Arch. d. Pharm. 1903, 241, 589.

donnin, Cocain, Morphin, Veratrin. Nach längerem Kochen der in den entsprechenden Mengenverhältnissen mit Seignettesalz versetzten Kupfersulfatlösung mit etwas Traubenzucker unter Zusatz von nicht zu verdünnter, alkoholischer Alkaloidlösung war eine, allerdings schwache Ausscheidung von Kupferoxydul deutlich zu bemerken. Ein negatives Resultat ergab dagegen z. B. die Anwendung von Chinin, Akonitin, Papaverin, Thebain, Aspidospermin.

Es sind diese Beobachtungen vielleicht nicht ohne Wert für Harnuntersuchungen insofern, als die Anwesenheit geringer Mengen gewisser basischer Substanzen im pathologischen Harn durch Anwendung von Traubenzucker und neutraler Kupfersulfatlösung zu erkennen sein kann.

Die Knapp'sche Probe auf Traubenzucker beruht auf der Tatsache, daß Quecksilbercyanid in alkalischer Lösung durch Glukose in der Siedehitze zu metallischem Quecksilber reduziert wird; enthält also eine Flüssigkeit Glukose, so färbt sie sich beim Kochen mit der Knapp'schen Lösung grau. Die letztere enthält in einem Liter 10 g Quecksilbercyanid und 100 ccm Natronlauge. Ammoniak vermochte bei weitem nicht in demselben Maße die Reduktion des Quecksilbersalzes zu fördern wie Natronlauge; erst nach längerem Kochen war eine schwache Graufärbung der Flüssigkeit bemerkbar. Eine deutliche Reduktion konnte beobachtet werden bei Ersatz der Natronlauge durch Barythydrat und Kalkhydrat. Mit vollständig negativem Erfolg wurden angewandt Magnesiumoxyd, Borax und die Erdalkalikarbonate. Auch bei Verwendung der am stärksten basischen Alkaloide, selbst in größerer Menge, gelang es nicht, eine deutliche Graufärbung der Lösung, trotz noch so langen Siedens, zu erzielen.

Der Verlauf der Sachse'schen Zuckerreaktion beruht gleichfalls auf der Reduktion einer Quecksilberverbindung in alkalischer Lösung zu metallischem Quecksilber; bei Anwesenheit von Glukose erfolgt also ebenfalls Graufärbung. Die Sachse'sche Lösung wird bereitet durch Auflösen von Quecksilberjodid und Jodkali in Wasser unter Zusatz von Kalihydrat. Auch hier hatte der Versuch, die Reaktion unter Ersatz der Kalilauge durch Pflanzenbasen zu bewerkstelligen, keinen Erfolg. Es gelang nicht, selbst unter Anwendung der stärkst basischen Alkaloide, sowie durch langes Kochen eine irgendwie bemerkbare Graufärbung auszulösen.

Die Böttcher'sche Traubenzuckerprobe kann in der Weise angestellt werden, daß man ca. 10 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit mit einem gleichen Raumteil einer kalt gesättigten Lösung von Natriumkarbonat versetzt, etwa eine kleine Messerspitze basisches Wismutnitrat hinzufügt und kocht. Das Wismutsalz färbt sich bei Anwesenheit von Traubenzucker grau bis schwarz. Das Natrium-

karbonat ließ sich leicht ersetzen durch Natronlauge, Barythydrat und Kalkhydrat durch Magnesiumoxyd. Sogar bei Ersatz des Natriumkarbonats durch Baryum- und Calciumkarbonat war eine Reduktion des Wismutsalzes in Form eines sich auf dem weißen unveränderten Salz ablagernden grauschwarzen Ringes zu bemerken. Von Alkaloiden wurden mit positivem Erfolg angewandt namentlich Atropin und Morphin; eine mehr oder minder deutliche Reduktion war auch zu konstatieren bei Verwendung von Veratrin, Coniin, Nikotin, Cocain, Brucin, Physostigmin.

Indigoblau wird durch reduzierende Agentien in Indigoweiß übergeführt. Eine tiefblau gefärbte Indigolösung wird durch einen gleichen Teil einer 1%igen Traubenzuckerlösung erst nach langem Kochen entfärbt. Zusatz von wenig alkalischer Substanz veranlaßte eine bedeutende Beschleunigung des Eintrittes der Entfärbung. In zweifelhaften Fällen wurde durch Beobachtung einer unter genau denselben Bedingungen angestellten Kontrollreaktion Gewißheit über den Verlauf des Versuches geschaffen. Der Zusatz von wenig Natronlauge (1 Tropfen), Barythydrat und Kalkhydrat zu etwa 5 ccm obiger Mischung verursachte schnelle Entbläuung. Etwas weniger starken Einfluß äußerte Ammoniak; Magnesiumoxyd und Natriumkarbonat vermochten gleichfalls den Eintritt der Entbläuung zu beschleunigen. Merkwürdigerweise schien Borax diese Wirkung in keiner Weise zu äußern.

Geringer Zusatz beliebiger Alkaloide wie Atropin, Hyoscyamin, Morphin, Veratrin, Cocain, Brucin, Strychnin, Physostigmin löste gleichfalls eine starke Beschleunigung der Reduktion aus. Wo ich ein Alkaloid in alkoholischer Lösung zufügen mußte, versetzte ich auch die Kontrollreaktion mit einem gleichen Volum Alkohol. Wie die Alkaloide verhielt sich hier, in bedeutend schwächerem Maße allerdings, das Coffein.

Die Biuretreaktion.

Die sogenannte Biuretreaktion der Eiweißstoffe wird bekanntlich ausgeführt, indem man die zu prüfende Flüssigkeit mit einer reichlichen Menge Natronlauge und wenig Kupfersulfat versetzt; bei Anwesenheit von Eiweiß tritt dann eine Violettfärbung auf.

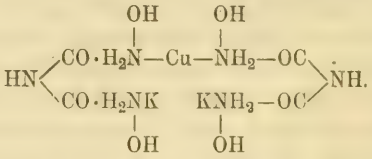
Wie Ed. Schaer in der bereits erwähnten Abhandlung mitteilt, sind zum Eintritt der Reaktion keineswegs starke kaustische Alkalien nötig, sondern die Violettfärbung der kupfersalzhaltigen Eiweißlösung wird auch hervorgerufen durch Zusatz von schwächer alkalischen Substanzen, z. B. von Magnesiumoxyd und organischen Basen, wie Coniin und Atropin; dabei „schwankten dann bezüglich der Reaktion höchstens Zeit, Stärke, Färbungston und nötige Temperatur“.

In weiterer Verfolgung dieser Tatsachen habe ich auch das Verhalten von Pflanzenbasen zu Biuret: $NH_2—CO—NH—CO—NH_2$, selbst bei

Gegenwart von wenig Kupfersalz beobachtet; ferner habe ich im Verlauf dieser Untersuchung noch einige sonstige Erfahrungen gemacht, die es wohl berechtigt erscheinen lassen, an dieser Stelle auch darüber zu berichten.

Die Purpurfärbung, die entsteht, wenn man eine Biuretlösung mit wenig Kupfersulfat und dann mit Kalilauge versetzt, ist zuerst von Wiedemann beobachtet worden; die Bezeichnung „Biuretreaktion" wurde dann auf alle ähnlichen Erscheinungen übertragen, bei denen organische Substanzen mit Kupfersalz und Kalilauge ähnliche Farbreaktionen geben.

Die Aufklärung für das Zustandekommen dieser wirklichen Biuretreaktion hat Schiff gegeben; dasselbe beruht nach diesem Forscher auf der Bildung von Biuretkupferoxydkali:



Weiter gibt dann Schiff auch eine Vorschrift zur vorteilhaften Darstellung von reinem Biuret[1]), die auch ich zur Gewinnung desselben benutzte.

Ich stellte nun zunächst auch hier Versuche an, in wie weit die Natronlauge ersetzbar sei durch andere Alkalien, namentlich Alkaloide. Gar keine Schwierigkeit bot z. B. ebensowenig wie bei der Biuretreaktion des Albumins der Ersatz durch Barythydrat und Kalkhydrat. Anders bei den Versuchen mit Alkaloiden. Das Atropin, bei der Biuretreaktion des Eiweiß leicht zu verwenden, rief hier nur allmählich eine schwache Violettfärbung hervor. Bedeutend stärker wirkte dagegen merkwürdigerweise das Veratrin, ich erhielt bei seiner Anwendung eine prachtvoll blauviolett gefärbte Flüssigkeit. Dagegen wandte ich mit vollständig negativem Erfolge eine ganze Reihe anderer Alkaloide an, wie Cocain, Morphin, Strychnin, Brucin, Chinin, Codein, Papaverin, Thebain, Aspidospermin.

Nun hat Schiff nachgewiesen, daß die Biuretreaktion nicht allein dem Biuret zukommt, sondern allen Verbindungen eigen ist, die zwei $CONH_2$-Gruppen an einem C- oder an einem N-Atom oder direkt mit einander verbunden besitzen, Verbindungen, die also den 3 Typen:

Biuret, Malonamid, Oxamid

entsprechen.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, I, 298 (1896) und Chem. Pharm. Ann. 299, 236 (1897).

Auch bei der Reaktion mit Malonamid und Oxamid ließ sich die Natronlauge ohne weiteres z. B. durch Baryt- und Kalkhydrat ersetzen; das einzige Alkaloid jedoch, mit dem es mir gelang die Reaktion hervorzurufen, war Veratrin; bei Anwendung von Atropin konnte absolut keine Färbung konstatiert werden. Wie erwähnt, beruht nach Schiff, die Biuretreaktion auf der Bildung von Biuretkupferoxydkali. Versuche, zu einer ähnlichen Verbindung, Biuretkupferoxydveratrin, zu gelangen, schlugen fehl insofern, als es nicht gelang dieselbe in analysierbarem Zustand zu erhalten.

Wenn ich Biuret, in wenig Wasser gelöst und überschüssiges Veratrin, in der erforderlichen Menge Weingeist gelöst, mischte und die Lösung mit sorgfältig ausgewaschenem Kupferhydroxyd solange schüttelte, als sich noch etwas löste, so erhielt ich eine prachtvoll tiefblau gefärbte Lösung. Doch gelang es mir nicht, ein Fällungsmittel für die reine Verbindung zu finden. Eine Lösung von gleichen Molekülen Biuret und Veratrin (krystallisiert), in gleicher Weise mit Kupferhydroxyd behandelt und im Vakuum verdunstet, ergab tiefblaue Massen, in verdünntem Weingeist äußerst löslich, in denen wohl kleine Nädelchen zu erkennen waren, die aber stets überschüssiges Kupferhydroxyd enthielten. Alle Krystallisationsversuche hatten keinen Erfolg.

Wenn man die rote Lösung des Biuretkupferoxydkali mit Glukose oder Milchzucker versetzt, so findet in der Kälte allmählich, in der Wärme schneller Reduktion unter Abscheidung von Kupferoxydul statt. Dabei ist jedoch folgendes zu bemerken. Auf Zusatz des Traubenzuckers bezw. Milchzuckers erfolgt augenblicklich ein Umschlag der Rotviolettfärbung zu Blauviolett, der sehr scharf zu sehen ist, dann erst wird die Lösung nach und nach farblos und schließlich trübt sich die vorerst klare farblose Lösung unter Abscheidung von Kupferoxydul. Nun reduzierte ich die rote Verbindung mit verschiedenen Aldehyden, wie Acetaldehyd, Chloralhydrat, Formaldehyd. Jedesmal erhielt ich von der Rotfärbung aus zunächst Blaufärbung und dann Farblosigkeit. Erwähnen will ich noch, daß auch durch Verbindungen, welche die sekundäre alkoholische Gruppe CHOH besitzen, das Rot in Blau verwandelt wurde, z. B. durch Rohrzucker, Mannit, Quercit und Glyzerin. Andererseits blieb die Lösung durch Methyl-, Aethyl-, Amylalkohol (tert.) vollständig unverändert. Es ist dies Verhalten schon aus dem Grunde nicht uninteressant, daß man manchmal bezüglich der Färbung bei der Biuretreaktion auf verschiedene Angaben stößt.

Reaktionen, die ich mit verschiedenen Albuminstoffen, wie Albumin aus Eisen und aus Blut, Casein, Vitellin aus Eigelb nach Hoppe-Seyler, anstellte, führten jedesmal zu einer ausgesprochen blauvioletten Farbe.

Weiter war mir, wie bereits erwähnt, aufgefallen, daß bei der Reduktion die Lösung einige Zeit farblos blieb und erst dann langsam zur Ausscheidung von Kupferoxydul schritt. Die Erfahrung Schönbein's, daß Wasserstoffsuperoxyd namentlich bei Anwesenheit geringer Mengen Kupfersalz heftige Oxydationswirkungen äußert, veranlaßte mich zu dem Versuch, ob die farblose Flüssigkeit durch Oxydation mit H_2O_2 wieder in die blauviolette übergeführt werden könne. Der Erfolg entsprach völlig den Erwartungen; im richtigen Moment, wo noch kein Kupferoxydul ausgeschieden war, zugesetzt, stellte Wasserstoffsuperoxyd in kurzer Zeit wieder den ursprünglichen Farbenton her. Es ist diese Tatsache auch für praktische Fälle nicht ohne Bedeutung.

Die durch die sog. Biuretreaktion des Eiweiß erzielte Färbung konnte ebenfalls durch Reduktion mit Traubenzucker unter Abscheidung von Kupferoxydul zum Verschwinden gebracht werden. Andererseits trat in einer etwa 2%igen Eiweißlösung, die ich mit 1—2% Traubenzucker versetzt hatte, die Biuretreaktion nur mehr undeutlich ein; die Färbung verschwand bald ganz. Es ist das in verschiedenen Fällen zu beachten, so z. B. bei Milchuntersuchungen, wo die Reduktion durch den Milchzucker durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd verhindert werden kann. Durch die Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd wird die Biuretreaktion aber auch für den Nachweis von Eiweiß im Harn sehr brauchbar. Auch im Harn vermag die Anwesenheit von Glukose den Eintritt der Reaktion in erheblichem Maße zu behindern.

Mit einem normalen Harn, der mit ca. 0,5% Eiweiß versetzt war, wurde die Biuretreaktion angestellt. Es bildete sich ein nicht sehr intensiver schmutzig violetter Farbenton. Dieser Umstand ist vielleicht auf das Vorhandensein des im normalen Harn enthaltenen Kreatinins zurückzuführen, das ja beim längeren Kochen alkalische Kupferlösung zu reduzieren vermag. Auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd trat in der Flüssigkeit eine schön blauviolette Farbe auf. Zuerst bildete sich eine gelbliche Färbung; nach Aufhören der entstehenden, durch Schütteln beschleunigten Gasentwickelung war die Flüssigkeit prachtvoll blauviolett gefärbt.

Andererseits versetzte ich normalen Harn mit 0,2% Albumin und 4% Glukose und versuchte die Biuretreaktion hervorzurufen; dieselbe ergab nur einen kaum schmutzig violetten Farbenton, der auch hier durch H_2O_2 bald in intensives Blauviolett übergeführt wurde. Ich fügte bei meinen Versuchen zu 6—8 ccm Harn einen Tropfen Kupfersulfatlösung (1 : 20) und 4—5 ccm Natronlauge und setzte dann 2—3 ccm H_2O_2 hinzu.

Der Eiweißnachweis gelang so in allen Fällen tadellos; unter Beobachtung des Gesagten ist die Biuretreaktion auch für die Harnanalyse unter allen Umständen sehr verwendbar.

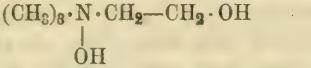
Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

181. Ueber die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung einiger Ammoniumbasen.

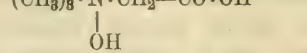
Von Ernst Schmidt.

(Eingegangen den 1. X. 1904.)

Vergleicht man die chemische Konstitution der Trimethylaminabkömmlinge mit der physiologischen Wirkung derselben, so läßt sich bei dem Cholin, Muscarin, Betain und Neurin die bemerkenswerte Tatsache konstatieren, daß scheinbar geringe chemische Verschiedenheiten eine wesentliche Differenz in der Wirkungsweise bedingen. Während das Cholin und das Betain:

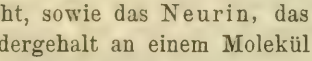


Cholin

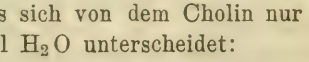


Betain,

die in dem Verhältnisse eines primären Alkohols zu der entsprechenden einbasischen Säure zu einander stehen, relativ ungiftig sind, üben das Muscarin, welches nach den Untersuchungen von Schmiedeberg und Harnack[1]) als intermediäres Oxydationsprodukt des Cholins auftritt und in seiner Eigenschaft als Aldehyd zwischen dem Cholin und Betain steht, sowie das Neurin, das sich von dem Cholin nur durch einen Mindergehalt an einem Molekül H_2O unterscheidet:



Muscarin,



Neurin,

intensive Giftwirkungen aus.

Wenn das Muscarin wirklich als ein Aldehyd anzusprechen ist, so kann diese Base, da die Gruppen $-CH_2-CH_2 \cdot OH$ und $-CH_2-CO \cdot OH$ in Verbindung mit Trimethylamin keine direkte Giftwirkung ausüben, nur dem Vorhandensein der Aldehydgruppe: $-CH_2-COH$, bezüglich $-CH_2-CH(OH)_2$, ihre stark toxischen Eigenschaften verdanken. Bei dem Neurin liegt dagegen der Gedanke nahe, daß die Giftwirkung dieses Körpers an das Vorhandensein der doppelten Bindung in der Vinylgruppe $-CH = CH_2$ geknüpft ist.

[1]) Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakolog. 1877.

War letztere Vermutung richtig, so mußte ein entsprechendes Trimethylaminderivat mit dreifacher Bindung, ein Acetenyl-Trimethylammoniumhydroxyd:

$$(CH_3)_3 \cdot N \cdot C \equiv CH$$
$$\quad\quad\quad

durch Herrn J. Weiß[1]) und besonders durch Herrn A. Partheil[2]) einer eingehenden chemischen Prüfung unterziehen lassen und auch hier Herrn Geh. Rat Meyer gebeten, die Wirkungsweise dieser Verbindung zu untersuchen. Zu meiner Ueberraschung hat es sich hierbei herausgestellt, daß das Allyl-Trimethylammoniumhydroxyd sich in seiner Wirkung weder dem Neurin, noch der Acetenylbase zur Seite stellt, vielmehr ein relativ ungiftiger Körper ist.

Feldfrosch.

	Herzschläge in der Minute.	
11 h 50 m	52 bis 54	0,015 g subkutan injiziert, heftige Bewegungen.
12 h — m	50	Ziemlich oberflächliche Herzschläge, Abdominalvene stark gefüllt, Herz dagegen ziemlich blutleer.
12 h 10 m	44	
12 h 15 m	45	
12 h 25 m	45	

Versuch abgebrochen.

Wasserfrosch.

	Herzschläge in der Minute.	
10 h 05 m	39	
10 h 10 m	38	0,03 Allylbase subkutan.
10 h 20 m	32	
10 h 45 m	31	
11 h — m	34	
11 h 30 m	28	Tier stark curareartig gelähmt.

Kaninchen.

10 h 30 m	0,02 Allylbase subkutan injiziert.
10 h 31 m	Respiration stark beschleunigt, starker Speichelfluß.
10 h 55 m	Reichliche Mengen zähen Speichels fließen herab. Herzschlag frequent und kräftig. Kopf sinkt müde zu Boden.
11 h — m	Starke curareartige Wirkung, insbesondere an der Kopfmuskulatur. Sensibilität normal.
11 h 10 m	Respiration langsam und oberflächlich.
11 h 15 m	Respiration sehr mühsam, unvollständig. Starke Dyspnoe. Dabei liegt der Kopf herabgesunken am Boden. Puls ca. 50 in 15 Sek.
11 h 25 m	Heftige Erstickungskrämpfe; Tod.

Hauptwirkung damit anscheinend: Anregung der Drüsensekretion und Lähmung der quergestreiften Muskeln. Tod durch Lähmung des Zwergfells.

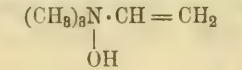
---

[1]) Annal. d. Chem. 268, 143.

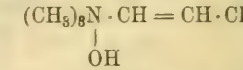
[2]) Ibidem 268, 151.

Diese Versuche haben somit das sehr bemerkenswerte Resultat ergeben, daß die Wirkung der Allyltrimethylammoniumverbindungen eine wesentlich andere, und zwar bei weitem weniger giftige ist, als die des CH_2-ärmeren Neurins.

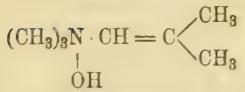
Diese Beobachtung mußte Veranlassung geben, noch einige weitere, analog konstituierte Trimethylaminderivate nach dieser Richtung hin einer Prüfung zu unterziehen. Für diese Zwecke schienen in erster Linie die bisher ebenfalls unbekannten unmittelbaren Homologen des Neurins, das Methyl-, Dimethyl- und Trimethylneurin, in Betracht zu kommen, Basen, die einen noch direkteren Vergleich in der Wirkungsweise mit dem Neurin selbst gestatteten:



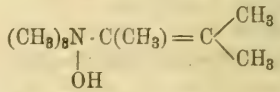
Neurin



Methylneurin



Dimethylneurin



Trimethylneurin.

Wie aus den Untersuchungen, welche Herr G. Kleine[1]) auf meine Veranlassung ausführte, hervorgeht, ist das Methylneurin zwar in dem Einwirkungsprodukte des Propylenbromids auf Trimethylamin enthalten, jedoch sind die Mengen, in denen diese Verbindung entsteht, so geringe, daß sie von J. Weiß und C. F. Roth, welche sich bereits früher mit der Darstellung dieser Base beschäftigten, in dem Reaktionsprodukte ganz übersehen wurden. Von einer physiologischen Prüfung des schwer zugänglichen Methylneurins ist daher vorläufig Abstand genommen worden.

Günstiger lagen die Verhältnisse bei dem Dimethyl- und Trimethylneurin, welche in beträchtlicheren Mengen aus den Einwirkungsprodukten des Isobutylenbromids, bezw. Amylenbromids auf Trimethylamin isoliert werden konnten. Herr Geh.-Rat H. Meyer hatte die Güte, mir über die Wirkung der letzteren Neurine folgendes mitzuteilen:

„Die Wirkungen sowohl des Dimethylneurins (Isocrotyltrimethylammoniumchlorids), als auch die des Trimethylneurins (Valeryltrimethylammoniumchlorids) sind denen des Allyltrimethylammoniumchlorids gleichartig. Alle drei Verbindungen verursachen eine starke Erregung der Drüsensekretion (Speichel-, Tränenfluß, Schweißausbruch etc. und gleichzeitig eine mehr oder minder starke Lähmung der Nervenverbindungen

[1]) Annal. d. Chem. 337, 81.

in den quergestreiften Muskeln, welche letztere durch Aufheben der Atmung den Tod des Versuchstieres veranlassen kann.

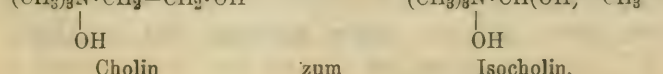
Die Kreislauforgane bleiben fast ganz unbeeinflußt bis auf eine geringe, nur bei Fröschen deutlich ausgesprochene Verlangsamung der Herzschläge; auch die glatte Muskulatur des Magens, Darms und der Regenbogenhaut im Auge zeigt keine merkliche Einwirkung.

Quantitativ bestehen jedoch zwischen den Wirkungen der drei Basen nicht unerhebliche Unterschiede, die sich namentlich in dem Grade der curareartigen Lähmung, weniger stark, wenn auch in gleichem Sinne, in Betreff der Sekretionssteigerung erkennen lassen.

Am heftigsten wirkend zeigt sich die Valerylbase; schon 0,01 genügt, um einen Frosch in zirka 15 Minuten völlig und dauernd zu lähmen; durch 0,02 (subkutan beigebracht) wird ein mittelgroßes Meerschweinchen in drei bis fünf Minuten getötet. Etwas — wenn auch nicht viel — schwächer wirkt die Allylbase, während die in der homologen Reihe in der Mitte stehende Isocrotylbase auffallenderweise erheblich mildere Wirkung zeigt: abgesehen von der Erregung der Sekretion zeigt ein Kaninchen (von 1500 g) nach subkutaner Injektion von 0,05 der Base noch gar keine Lähmung, ebensowenig ein Meerschweinchen nach 0,02, eine Taube nach 0,025; auch bei Fröschen ließ sich nach Injektion von 2 cg keine Lähmung konstatieren, sogar die intravenöse Applikation von 15 cg rief bei einem Kaninchen von 1400 g nur eine sehr unvollständige Paralyse der Skelettmuskeln und des Zwerchfelles hervor."

Durch den Eintritt der Methylgruppen in die Seitenkette des Neurins hat somit auch hier eine Abschwächung und zugleich eine Verschiebung der Giftwirkung desselben stattgefunden. Auffallend ist es jedoch, daß das dreifach methylierte Neurin heftiger wirkt als die zweifach methylierte Base. Es weist dies darauf hin, daß für die Abschwächung der Giftwirkung nicht die Länge der Seitenkette allein in Betracht kommt, sondern daß auch die Konstitution derselben, bezw. die Gruppierung der Kohlenstoffatome in derselben von Einfluß ist.

Unter Berücksichtigung der chemischen und physiologischen Beziehungen, welche zwischen dem Cholin, Betain und Muscarin obwalten, schien es mir auch von Interesse zu sein, zu konstatieren, welchen Einfluß die Stellung und die Zahl der Hydroxylgruppen in den Trimethylaminabkömmlingen auf die Wirkung derselben ausüben. Ich habe daher versucht zu entscheiden, in welcher Beziehung chemisch und physiologisch das



das Muscarin zum Isomuscarin

steht. Trotz zahlreicher Versuche ist es mir leider bisher nicht gelungen, ein Isocholin zu erhalten, dagegen stellten sich der Gewinnung des Isomuscarins oder Oxycholins keine besonderen Schwierigkeiten entgegen.

Bei der physiologischen Prüfung letzterer Verbindung, welche Herr J. Bode[1]) auf meine Veranlassung darstellte, hat sich das sehr bemerkenswerte Resultat ergeben, daß auch der Eintritt einer Hydroxylgruppe in das Cholin, und zwar in die α-Stellung letzterer Base, einen stark toxischen Charakter verleiht, der jedoch wesentlich verschieden ist von dem des Muscarins, bei welchem sich die zweite Hydroxylgruppe in dem Cholin anscheinend in der β-Stellung befindet.

Ueber die Wirkungsweise des Isomuscarins hatte Herr Geh. Rat H. Meyer die Güte, mir folgendes mitzuteilen:

„Das Isomuscarin zeigt ein wesentlich anderes Verhalten zum tierischen Organismus als das natürliche und das synthetische Muscarin. Bei Fröschen ist noch eine gewisse Analogie vorhanden: nach Injektion von Isomuscarin nimmt die Herzaktion einen deutlich diastolischen Charakter an und wird auch erheblich verlangsamt, ohne daß es jedoch jemals zum Stillstand kommt. Durchschneidung beider Nervi vagi hebt diese Wirkung nicht auf, wohl aber Atropinisierung: es handelt sich also um eine schwache muscarinähnliche Wirkung. Sehr viel abweichender sind die Erscheinungen beim Säugetier: Pulsverlangsamung tritt allerdings auch hier auf, doch beruht dieselbe zunächst auf Erregung der zentralen Vagusganglien; erst bei ganz großen Dosen (10 bis 15 mg) und intravenöser Injektion macht sich auch eine Reizung der intrakardialen Hemmungsapparate geltend. Während durch Muscarin der Blutdruck erniedrigt wird, geschieht durch Isomuscarin das Gegenteil: nach jeder Injektion tritt eine beträchtliche Steigerung infolge von zentraler Gefäßnervenreizung ein. Weder Darm noch Iris von Säugetieren werden von Isomuscarin beeinflußt; auf die Vogeliris indes wirkt dieses Gift ebenso verengend wie Muscarin. Die Drüsen scheint Isomuscarin ähnlich wie Muscarin zu reizen: bei Meerschweinchen und Katzen tritt Salivation und Tränenfluß ein. Im übrigen zeigt das Isomuscarin wie alle Ammoniumbasen ausgesprochene Curarewirkung, die bei der Vergiftung der Säugetiere sogar durchaus in den Vordergrund tritt."

Die wesentliche Verschiedenheit, welche in der physiologischen Wirkung der beiden isomeren Muscarine, dem Pilzmuscarin und dem von Bode dargestellten Isomuscarin, obwaltet, mußte Veranlassung geben, auch die übrigen Muscarine, das aus Cholin durch

[1]) Annal. d. Chem. **267**, 291.

Oxydation erhältliche Cholinmuscarin, und die von Berlinerblau[1]) dargestellte Base:

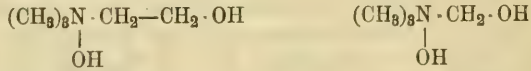
$$(CH_3)_3N-CH_2-CHO,$$
$$\quad\quad\quad

V. Meyer[1]) und von Hanriot[2]) vor. Zur Entscheidung jener Frage erwiesen sich die Mitteilungen dieser Forscher jedoch als unzureichend, indem dieselben über die chemischen Eigenschaften der fraglichen Verbindung nur wenig, über das physiologische Verhalten derselben gar nichts enthalten. Ich habe daher zunächst Herrn Th. Scholten und später Herrn H. Hartmann[3]) zu einer erneuten Untersuchung dieser Base veranlaßt.

Das Studium dieser Verbindung lehrte, daß dieselbe in chemischer Beziehung eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Isomuscarin und mit dem Cholin zeigt. Bezüglich der physiologischen Wirkung des Homoisomuscarins hat sich die im vorstehenden ausgesprochene Vermutung durchaus bestätigt. Herr Geh.-Rat H. Meyer hatte die Güte, mir hierüber folgendes mitzuteilen:

„Bei dem Vergleiche der Wirkungen des Homoisomuscarins und des Isomuscarins hat sich ebenfalls die schon wiederholt beobachtete Gesetzmäßigkeit feststellen lassen, daß mit der Länge der Seitenkette die Giftigkeit der Verbindung abnimmt: während das Isomuscarin, wie früher angegeben, eine mäßig starke, dem künstlichen Muscarin (Oxycholin) ähnliche Wirkung besitzt, kann das Homoisomuscarin geradezu als ungiftig bezeichnet werden, da es in Mengen von 0,05—0,08 bei Fröschen und bei Mäusen ganz ohne erkennbare Wirkung bleibt und ebenso in entsprechenden Dosen beim Kaninchen."

Nachdem bei dem Neurin und dem Isomuscarin konstatiert war, daß mit der Verlängerung der mit dem Trimethylaminkern in Verbindung stehenden Seitenkette am Kohlenstoffkern eine Abschwächung der Giftwirkung eintritt, mußte es auch von Interesse sein, zu prüfen, welchen Einfluß eine Verkürzung der Seitenkette in einer relativ ungiftigen Base auf die Wirkung derselben ausübt. Ein geeignetes Material schien für diesen Zweck das niedrigere Homologe des Cholins, welches als Formocholin bezeichnet sein mag, zu sein:



Cholin Formocholin.

Letztere Verbindung ist bereits von A. W. Hofmann[4]) durch anhaltendes Kochen des Additionsproduktes des Methylenjodids mit Trimethylamin mit feuchtem Silberoxyd dargestellt, jedoch nur in Gestalt ihres Platindoppelsalzes untersucht worden. Eine Wieder-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2, 186.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 284.
[3]) Annal. d. Chem. 337, 102.
[4]) Chem. Zentralbl. 1860, 170.

holung dieser Versuche schien, namentlich unter Berücksichtigung der bei der Untersuchung des Cholins gemachten Beobachtungen, nicht ohne Interesse zu sein. Herr F. M. Litterscheid[1]) hat sich auf meine Veranlassung dieser Aufgabe gewidmet. Bei diesen Versuchen konnten erhebliche Verschiedenheiten, sowohl in dem Verhalten des Trimethylaminmethylenjodids, als auch des Formocholins von dem entsprechenden Homologen der Aethylreihe konstatiert werden. Besonders auffällig war hierbei der leichte Uebergang jener Methylenverbindungen in Abkömmlinge des Tetramethylammoniumhydroxyds.

Die sehr geringe Ausbeute, in der das Formocholin bei dem Kochen des Trimethylaminmethylenjodids mit feuchtem Silberoxyd nur gebildet wird, veranlaßte mich, zu versuchen, diese Base auf anderem Wege, und zwar zunächst durch Einwirkung von Chlormethylalkohol auf Trimethylamin, zu erhalten. Dieser Weg hat sich jedoch direkt nicht als gangbar erwiesen, wie die bezüglichen Versuche, welche Herr F. M. Litterscheid[2]) und Herr C. Thimme[3]) auf meine Veranlassung ausführten, lehrten. Wohl aber gelang es auf diese Weise leicht zu Aethern des Formocholins, speziell dem Methyl- und Aethyläther:

$$(CH_3)_3 \cdot N(Cl) \cdot CH_2 \cdot OCH_3 \qquad (CH_3)_3 \cdot N(Cl) \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$$

Verbindungen, die an sich größere Beständigkeit zeigen, als das zur Abspaltung von Formaldehyd neigende Formocholin, zu gelangen. Von diesen Aethern wurde besonders der Aethyläther für Vergleich der physiologischen Wirkung des Formocholins und Cholins herangezogen, da es keine besonderen Schwierigkeiten machte, das entsprechende Derivat des Cholins:

$$(CH_3)_3 \cdot N(Br) \cdot CH_2 - CH_2 \cdot OC_2H_5$$

synthetisch darzustellen. Bei der Prüfung dieser beiden Verbindungen hat sich das bemerkenswerte Resultat ergeben, daß durch den Eintritt der Aethylgruppe in das Molekül des Cholins sich die toxische Wirkung desselben in einer ganz bedeutenden Weise gesteigert hat. Es hat somit die indirekte Verlängerung der Seitenkette durch die Bildung einer Aethoxylgruppe: $O \cdot C_2H_5$, das Gegenteil von dem bewirkt, was bei direkter, unmittelbar

[1]) Annal. d. Chem. 337, 74.
[2]) Ibidem 316, 157.
[3]) Ibidem 334, 50.

am Kohlenstoffkern erfolgter Verlängerung wiederholt beobachtet war. Eine Differenz in der Stärke der toxischen Wirkung trat bei den beiden Homologen hier weniger scharf hervor, als bei den verwandten Basen. Herr Geh.-Rat H. Meyer hatte die Güte, mir hierüber folgendes mitzuteilen:

„Bei dem Vergleiche des Cholinäthyläthers und des Formocholinäthers tritt der Unterschied in der toxischen Wirkung nicht so scharf hervor; zunächst ist hervorzuheben, daß das an sich sehr wenig giftige Cholin durch die Einführung der Aethylgruppe in das Hydroxyl zu einer sehr stark wirksamen Substanz geworden ist, deren Wirkungen wiederum ganz denen des künstlichen Muscarins (Oxycholins) gleichen, mit Ausnahme der Wirkung auf die Vogeliris. Das Formocholinäthersalz zeigt nun im allgemeinen den gleichen Wirkungstypus — mit einigen nicht erheblichen Abweichungen in Betreff der Beeinflussung des Zentralnervensystems —; die Wirkung scheint ein wenig zwar, aber jedenfalls nicht sehr merklich stärker zu sein als die des Cholinäthers."

Am Schlusse dieser kurzen Mitteilung, welche nur den Zweck hat, die Leser dieses Archivs über die Gesichtspunkte, von denen aus diese hier nur skizzierten Untersuchungen[1]) zur Ausführung gelangten und über die dabei erzielten Resultate zu orientieren, möchte ich nicht verfehlen, meinem verehrten Kollegen Hans Meyer auch an dieser Stelle verbindlichen Dank zu sagen für die Förderung, welche er diesen Arbeiten durch seine gütige Mitwirkung hat zu teil werden lassen.

[1]) Annal. d. Chem. 337.

Verzeichnis

über Band 242 des Archivs der Pharmazie (Jahrgang 1904).

I. Autorenverzeichnis.

A.

Amenomiya, T., siehe Gadamer, J. 1.
Autenrieth, W., und Bernheim, R., Ueber Aethylsulfonderivate des p-Phenetidins und deren pharmakologische Bedeutung 579.

B.

Beckstroem, R., Derivate des Asarons 98.
Bergdolt, A., siehe Rupp, E. 450.
Bergh, G. F., Alkaloide der perennierenden Lupine 416.
Bernheim, R., siehe Autenrieth, W. 579.
Beutin, A., siehe Troeger, J. 521.
Biltz, A., siehe Thoms, H. 85.
Bode, K., siehe Scholtz, M. 568.
Brauns, D. H., Sophorin, das Rhamnosid der Blütenknospen von Sophora japonica 547.
Derselbe, Cappern-Rutin, das Rhamnosid der Blütenknospen von Capparis spinosa 556.
Derselbe, Notiz über das Quercitrin 561.

D.

Dieterich, K., Säurezahl des Kolophoniums 255.

F.

Farup, P., Ueber die Zusammensetzung des fetten Oeles von Aspidium spinulosum 17.
Feder, E., Einwirkung der Alkaloide auf Oxydationsvorgänge 680.
Flaecher, F., Umwandlung des Ephedrins in Pseudoephedrin 380.

G.

Gadamer, J., Ueber rechtsdrehendes sec. Butylamin 48.
Derselbe und Amenomiya, T., Ueber die optischen Funktionen des asymmetrischen Kohlenstoffatoms im Ekgonin 1.
Derselbe, siehe auch Urban, W., 51.

H.

Hartwich, C., und Winckel, M., Vorkommen von Phloroglucin im Pflanzenreiche 462.
Hartwich, C., Beiträge zur Kenntnis der Ipecacuanhawurzeln 649.
Holdermann, E., Hydrargyrum oxycyanatum 32.
Derselbe, Zincum boricum oder oxyboricum 567.
Holm, F. H., β-Alanin 590.
Derselbe, β-Alakreatin 612.

I.

Itallie, L. van, u. Nieuwland, C. H., Surinamensischer Copaivabalsam 539.

K.

Kaßner, G., Selbstreinigung einer eisenhaltigen Manganlösung 407.
Katz, J., Coffeingehalt des als Getränk benutzten Kaffeeaufgusses 42.
Derselbe, Quantitative Bestimmung des Phosphors im Phosphoröl etc. 121.
Keller, O., Damascenin 299.
Kleist, H., siehe Molle, B. 401.
Korndörfer, G., Bromschwefel 156.

Derselbe, Isokreatinin 373.
Derselbe, Untersuchungen über Glycocyamin und Glycocyamidin 620.
Derselbe, Ueber Kreatinin 641.
Kraft, F., Filmaron, die anthelmintisch wirkende Substanz des Filixextraktes 489.
Kunz-Krause, H., Vorkommen aliphatisch - alicyklischer Zwitterverbindungen im Pflanzenreiche 256.
Derselbe und Schelle, P., Cyklogallipharsäure, eine in den Galläpfeln vorkommende cyklische Fettsäure 257.
Küylenstjerna, K. G. v., Galbanumsäure 533.

L.

Litterscheid, F. M., Ueber einige Verbindungen des Kupfercyanürcyanids mit Pyridin, Methylamin, Dimethylamin und Trimethylamin 37.

M.

Mannich, C., Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Phloroglucintrimethyläther 501.
Molle, B., s. Thoms, H. 161, 181.
Derselbe und Kleist, H., Veronal 401.

N.

Nieuwland, C. H., s. Itallie, L. van 539.

O.

Ortlieb, G., siehe Weirich, J. 138.

P.

Partheil, A., und Rose, J. A., Gewichtsanalytische Bestimmung der Borsäure durch Perforation mit Aether 478.
Pawlicki, P., siehe Scholtz, M. 513.
Pleißner, M., Untersuchungen über die innere Reibung von Speisefetten und fetten Oelen 24.
Pommerehne, H., Damascenin 295.
Prescher, J., Borsäure in Nahrungsmitteln 194.

R.

Rosenstiehl, A., Gegenwart von Lecithin im Weine 475.
Rosenthaler, L., Ueber die Eisenverbindungen der Salicylsäure 563.
Rupp, E., Volumetrische und gravimetrische Platinbestimmungen 143.
Derselbe und Bergdolt, A., Titrimetrische Bestimmung der Erdalkalimetalle 450.

S.

Schelle, P., s. Kunz-Krause, H. 257.
Schmidt, E., Zur Kenntnis der Rhamnoside 210.
Derselbe, Ueber das Citrophen 288.
Derselbe, Lupinenalkaloide 409.
Derselbe, Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und physiol. Wirkung einiger Ammoniumbasen 705.
Schmidt, E., s. auch Waliaschko, N. 225; Pommerehne, H. 295; Keller, O. 299; Korndörfer, G. 373; Flaecher, F. 380; Bergh, G. F. 416; Brauns, D. H. 547, 556, 561; Holm, F. H. 590, 612; Korndörfer, G. 620, 641.
Segin, A., Nachweis von Kokosfett in Butter 441.
Scholtz, M., und Pawlicki, P., Halogenalkyladditionsprodukte des Sparteins 513.
Scholtz, M., und Bode, K., Quaternäre Ammoniumverbindungen der Alkaloide 568.
Scholtz, M., Einstellung der Normallösungen 575.

T.

Thoms, H., und Biltz, A., Derivate des Safrols und seine Beziehungen zum Eugenol und Asaron 85.
Thoms, H., Verhalten der Phenoläther bei der Zinkstaubdestillation 95.
Thoms, H., u. Molle, B., Zusammensetzung des ätherischen Lorbeerblätteröls 161.
Dieselben, Reduktion des Cineols 181.
Thoms, H., Matico-Oel 328.
Derselbe, Konstitution d. Petersilien- und Dillapiols 344.
Troeger, J., und Beutin, A., Oleum Pini silvestris und Oleum Pini Strobi 521.
Tschirch, A., u. Reutter, L., Mastix 104.
Dieselben, Einige in carthaginiensischen Sarkophagen gefundene Harze 111.

Dieselben, Caricari-Elemi 117.
Tschirch, A., u. Saal, O., Colophonia-Elemi von Colophonia Mauritiana 348
Dieselben, Tacamahaca-Elemi 352.
Dieselben, Allgem. Betrachtungen über die Harze der Elemigruppe 366.
Dieselben, Das echte Tacamahac des Handels 395.

U.

Urban, W., Ueber alkylierte d-Butyl-Thioharnstoffe und -Harnstoffe 51.

W.

Waliaschko, N., Rutin der Gartenraute 225.
Derselbe, Robinin 383.
Weirich, J., und Ortlieb, G., Nachweis einer organischen Phosphorverbindung im Wein 138.
Winckel, M., siehe Hartwich, C. 462.
Wintgen, M., Nachweis von Hefeextrakt in Fleischextrakt 537.

II. Sachverzeichnis.

A.

Acorus Calamus 472.
Aethylsulfonderivate des p-Phentidins und deren pharmakol. Bedeutung 579; —, n-Aethylsulfon-p-Phenetidid 584; —, n-Aethylsulfon-Phenacetin 585; —, n-Aethylsulfonbenzoyl-p-Phenetidid 586; —, n-Aethylsulfonmethyl-p-Phenetidid 587; —, n-Aethylsulfonäthyl-p-Phenetidid 587; —, n-Aethylsulfon-p-Phenetidinkohlensäureäthylester 587; —, p-Phenetidinkohlensäureäthylester 588; —, o-Nitro-n-Aethylsulfon-p-Phenetidid 589.
Alakreatin, β- 612; —, Darstellung 614; —, Salze 616; —, Ueberführung in β-Alakreatinin 617.
Alakreatinin, β- 617.
Alanin β- 590; —, Darstellung 593; —, Eigenschaften 603; —, Salze 606; —, Ester 609; —, Benzoylverbindung 611.
Alkaloide, Einwirkung auf gewisse Oxydationsvorgänge 680; —, Cuprisulfat 681; —, Quecksilberchlorid 684; —, Silbernitrat 691; —, Ferrichlorid 693; —, Goldchlorid 695; —, Platinchlorid 697.
Alkaloide, quaternäre Ammoniumverbindung 568.
Alkaloide, Verhalten bei verschiedenen Traubenzuckerproben 699.
Aloinlösung, Verhalten gegen Alkaloide und Cuprisulfat 682; —, und Quecksilberchlorid 685; —, und Silbernitrat 692; —, und Ferrichlorid 693; —, und Goldchlorid 695; —, und Platinchlorid 698.
Amidophenol, Ortho-, aus Damascenin 326.
Ammoniumbasen, chemische Konstitution und physiologische Wirkung 705.
Ammoniumverbindungen der Alkaloide 568.
Amyrin des Caricari-Elemi 119.
Amyrin, Oxydation 361; — Einwirkung von Salpetersäure 363.
Anhydroekgonin, Einwirkung von Kalilauge 9; — aus d-ψ-Ekgonin 9; — dibromid 13; —, Einwirkung von Natriumamylat 13; —, Reduktionsversuche des Dibromids 15; —, Addition von Bromwasserstoff 16.
Anisol, Verhalten bei der Zinkstaubdestillation 96.
Apiol, im Maticoöl 335.
Arachisöl, innere Reibung 26.
Asaron, Beziehungen zum Safrol 85.
Asaron, Derivate 98; —, Oxydation mit Kaliumpermanganat 99; —, Oxydation des Dihydroasarons 99; —, Einwirkung von Natriummethylat auf Dibromasaron 100; —, Asaronaldehyd, Kondensationsprodukte 102.
Asarylaldehyd, Kondensationsprodukte 102; — mit Aceton 102; — mit Methylnonylketon 102; — mit Aethylalkohol 103.
Aspidinol 496.
Aspidium spinulosum, fettes Oel 17; — Phytosterin 18; — flüchtige Fettsäuren 19; — flüssige Fett-

säuren 20; — Oxysäuren 21; — feste Fettsäuren und Glyzerin 23.
Atropinbrombenzylat 574.

B.

Baryum, Bestimmung 454.
Baumwollsamenöl, innere Reibung 26.
Biuretreaktion 701; —, Beeinflussung durch Eiweiß, Kreatinin etc. 704.
Borsäure in Nahrungsmitteln 194; —, Bestimmung als Borphosphat 199; —, Bestimmung im Fleisch 205; —, Bestimmung in Milch 207; —, Bestimmung in Margarine 207.
Borsäure, Bestimmung durch Perforation mit Aether 478; — Verhalten bei 105° 479; — Verhalten gegen Aetherdampf 479; — Verhalten im Vakuum 480; — Löslichkeit in Aether 481; — Perforationsapparat z. Borsäurebestimmung 482; — Ausführung der Perforation 483; — Bestimmung in Mineralien 483; — Bestimmung in Milch 486; — in Hackfleisch 486; — in Margarine 487.
Borsaures Zink 567.
Brenzkatechinlösung, Verhalten gegen Alkaloide und Quecksilberchlorid, Ferrichlorid 685, 694.
Bromschwefel 156.
Brucinbrombenzylat 572.
Bryoidin 351.
Butter, Nachweis von Kokosfett 441.
Butterfett, innere Reibung 29.
Buttersäure, im Oel von Aspidium spinulosum 19.
—, im Lorbeerblätteröl 163.
Butylamin, sec. rechtsdrehend 48, 53.
Butylharnstoffe, alkylierte 51.
Butylthioharnstoffe, alkylierte 51.

C.

Calcium, Bestimmung 451.
Cappern-Rutin 218, 556. — Cappern-Quercetin 558; — Rhamnose 559; — Glykose 560.
Caricari-Elemi, 117; Harzsäuren in Ammoniumkarbonat und in Soda löslich 118; — Aetherisches Oel, Bitterstoff, Amyrin 119; — Resen 120.
Carielemisäure 118.
Carieleresen 120.
Cholesterin aus Dorschfleisch 376.
Cholinäther 713.
Cinchonin-Jodessigsäuremethylester 572.
Cineol im Lorbeerblätteröl 172. —, Reduktion 181.
Cineolen 185; — Verhalten gegen Brom 187; — Verhalten gegen Jodwasserstoff 187; — Verhalten gegen Salzsäure 188; — Oxydation 189; — Verhalten gegen Schwefelsäure 191; — Konstitution 193.
Citrapten 288.
Citronenkampfer 288.
Citronenölstearopten 288.
Citropten 288.
Coffeingehalt im Kaffeeaufguß 42.
Colamyrin 350.
Colelemisäure 349.
Coleleresen 351.
Colophonia-Elemi 348; — Säure- und Verseifungszahl 349; — Colelemisäure 349; — Colamyrin 350; — äther. Oel 350; — Bitterstoff und Bryoidin 351; — Coleleresen 351.
Copaivabalsam, surinamensischer 539; — äther. Oel 541; — Sesquiterpenalkohol 542; — flüssiger Teil des ätherischen Oeles 544.
Cyklogallipharsäure der Galläpfel 257; — Acylderivate 262; — Ester 263; — Halogenderivate 264; — Nitroderivate 266; — Abbau 270; — trockene Destillation 275; — Verhalten in der Kalischmelze 278; — Xylenol 280; — Verhalten gegen Kalilauge 280; — Oxydation 281; — Gallipharsäure 283; — Destillation mit Zinkstaub 284; — Xylol 286; — Verhalten gegen Jodwasserstoff 287.

D.

Damascenin 295, 299; — Verhalten gegen Jodwasserstoff 295; — Verhalten gegen Barytwasser 297; — Verh. gegen Baryumpermanganat 298; — Einwirkung von Brom 301; — Einwirkung von Acetylchlorid 302; — Einwirkung von Essigsäureanhydrid 303; — Damascenin-S 304; — Molekulargröße 307; — Salze des Damascenin-S 308; — Einwirkung von Brom 314; — Einwirkung von Essigsäureanhydrid 315; — Einwirkung von Jodmethyl 316; — Einwirkung von salpetriger Säure 321; — Verhalten gegen Jodwasserstoff 323; — Amidophenol aus Damascenin-S 326.

Dilactamidsäure-β 595.
Dillapiol 332, 344.
Dillisoapiol 332, 340.
Dillisoapiolsäure 341.
Dimethoxycumarin 294.
Dimethoxychinon 507.
Dimethylamin-Kupfercyanürcyanid 41.
Dimethylmalonylharnstoff 405.
Dimethylneurin 708.

E.

Eisenverbindungen der Salicylsäure 563.
Ekgonin, die optische Funktion der asymmetrischen Kohlenstoffatome 1; d-ψ-Ekgonin aus l-Ekgonin 8; Anhydroekgonin aus d-ψ-Ekgonin 9; Darstellung von Hydroekgonidin 9; — Goldsalz 10; Anhydroekgonidinbromid 13; Reduktionsversuche am Anhydroekgonidindibromidbromhydrat 15; Additionsprodukt von Bromwasserstoff an Anhydroekgonin 16.
Elemi, Caricari- 117.
—, Colophonia- 348.
—, Tacamahaca- 352.
Elemigruppe, Harze 366.
Ephedrin, Umwandlung in Pseudoephedrin 380.
Erdalkalimetalle, Bestimmung 450.
Essigsäure, im Lorbeerblätteröl 163.
Eugenol, Beziehungen zum Safrol 85.
Eugenol im Lorbeerblätteröl 164.

F.

Fettsäuren, cyklische im Pflanzenreiche 256.
Filixextrakt, Bestandteile 489.
Filixsäure 496.
Filmaron des Filixextraktes 489; —, Eigenschaften 490; — Zersetzung 491; — Spaltung 493; — Konstitution 497; — Einwirkung von Diazoamidobenzol 497.
Fleisch, Nachweis von Borsäure 205.
Fleischextrakt, Nachweis von Hefeextrakt 537.
Formocholin 712.

G.

Galaktose aus Robinin 590.
Galbanumsäure 533; — Salze 534; — Molekulargröße 536.
Galläpfel, Cyklogallipharsäure 257.
Gallipharsäure 283.
Geraniol im Lorbeerblätteröl 177.
Glycocoll aus Glycocyamin 627; — aus Methylglycocyamidin 640.
Glycocyamidin 629; — Darstellung 629; — Reaktionen 632; — Salze 633; — Methylierung 634; — Salze des Methylglycocyamidins 635; — Reaktionen 637; — Spaltung durch Barythydrat 639.
Glycocyamin 620; — Salze 621; —, Verhalten beim Erhitzen 623; — Spaltung durch Barythydrat 625; — Ueberführung in Glycocyamidin 629.
Glycose aus Rutin 248.
Glycose aus Sophorin 553.
Glycose-Chlornatrium 554.
Guajaktinktur, Verhalten gegen Alkaloide und Cuprisulfat 681; —, und Quecksilberchlorid 684; —, und Ferrichlorid 693; —, und Silbernitrat 692.
Guanidinessigsäure, siehe Glycocyamin 620.
Guanidinpropionsäure, siehe Alakreatin 612.

H.

Harze aus carthaginiensischen Sarkophagen 111.
Harze der Elemigruppe 366.
Harze, Phloroglucinreaktion 474.
Hefeextrakt, Nachweis im Fleischextrakt 537.
Homoisomuscarin 711.
Hydantoinsäure 628, 640.
Hydrargyrum oxycyanatum 32.
Hydrochinonlösung, Verhalten gegen Alkaloide und Quecksilberchlorid 686.
Hydroekgonidin 9.

I.

Indigolösung, Verhalten gegen Alkaloide und Cuprisulfat 682; — u. Goldchlorid 695; — u. Traubenzucker 701.
Ipecacuanhawurzel, Beiträge zur Kenntnis 649; —, Name der Droge 649; —, Bau der echten Droge und ihrer Verwandten 652; —, Falsche Ipecacuanhawurzeln 666; —, das Pulver der echten Droge 676; — Tabelle zur Bestimmung der verschiedenen Ipecacuanhawurzeln und ihrer Verfälschungen 676.

Isoephedrin, identisch mit Pseudoephedrin 380.
Isokreatinin, identisch mit Kreatinin 373; — Salze 376; — Brechungswinkel 377; — Reduktionsvermögen 377; — Löslichkeit 377; — Oxydation 378; — Verhalten gegen Pikrinsäure und Chlorzink 378; — Reaktionen 378.
Isomuscarin 711.
Isomyristicin 331.

K.

Kaffeeaufguß, Coffeïngehalt 42.
Kakaoöl, innere Reibung 29.
Katechin 474.
Kiefernnadelöl, Deutsches 522.
Knochenöl, innere Reibung 27.
Kokosfett, Nachweis in Butter 441.
Kolophonium, amerikanisches 106.
—, Säurezahl 255.
Kreatinin, identisch mit Isokreatinin 373.
Kreatinin 641; —, Einwirkung von Jodmethyl 642; —, Methylchlorid 643; —, Salze 643; —, Methylkreatinin 644; —, Einwirkung von Jodmethyl 646.
Kupfercyanürcyanid, Verbindungen mit Pyridin 38; — mit Methylamin 40; — mit Dimethylamin 41; — mit Trimethylamin 43.

L.

Laureol 446.
Lecithin im Wein und Traubenkernen 138.
Lecithin im Weine 475.
Leinöl, innere Reibung 27.
Linolsäure im Oel von Aspidium spinulosum 22.
Lorbeerblätteröl, äther. 161; —, die freien Säuren 162; —, das freie Phenol 163; —, die veresterten Säuren 165; —, Konstitution der Säure $C_{10}H_{14}O_2$ 168; —, Pinen 169; —, physikalische Konstanten 171; —, Cineol 172; —, Citral 177; —, hochsiedende Anteile 178; —, Resultate 180.
Lupanin, Rechts- 432.
Lupinidin 412.
Lupinin 410.
Lupinenalkaloide 409, 416; — Lupinin 410; — Lupinidin 412; — Beziehung zum Sparteïn 414; — — Lupanin 415, 432; — Oxylupanin 419.

M.

Manganlösung, eisenhaltige, Selbstreinigung 407.
Margarine, innere Reibung 29.
—, Borsäurebestimmung 487.
—, Borsäurenachweis 207.
Masticinsäure 105.
Masticolsäure 107.
Masticonsäure 108.
Masticoresen 110.
Mastix 104; Harzsäuren, i. Ammoniumkarbonat löslich 105; — Harzsäuren, in Soda löslich 107; — ätherisches Oel 109; — Bitterstoff 109; — Resen 109.
Maticoöl 328; — Petersilienapiol 332; — Dillapiol 332; — Apiol 335; — Darstellung des Dillisoapiols 340; — Darstellung der Dillapiolsäure 341.
Methylamin-Kupfercyanürcyanid 40.
Methylglycocyamidin 634; — Spaltung durch Barythydrat 639.
Methylkreatinin 644; Einwirkung von Jodmethyl 646.
Milch, Nachweis von Borsäure 207, 486.
Mineralien, Borsäurebestimmung 483.
Myristicin 330.
—, Iso-, 331.

N.

Neurin 705.
Nikotinjodbenzylat 573.
Normallösungen, Einstellung 575.

O.

Oele, fette, innere Reibung 24.
Olivenöl, innere Reibung 26.
Orcinlösung, Verhalten gegen Alkaloide und Silbernitrat 691.
Oxydationsvorgänge, Einfluß der Alkaloide 680.
Oxylupanin 419; — Darstellung 416; — Salze 422; — Verhalten gegen Essigsäureanhydrid 427; — Verhalten gegen Jodmethyl 428; — Verhalten gegen Jodwasserstoff 430.

P.

Palmin, innere Reibung 29.
—, Untersuchung 446.
Paraffinum liquid., innere Reibung 27.

Petersilienapiol, Konstitution 344.
Phenacetin-Aethylsulfonderivate 585.
Phenetidin-p, Aethylsulfonderivate und deren physiologische Wirkung 579.
Phenoläther, Verhalten bei der Zinkstaubdestillation 95.
Phloroglucin, Vorkommen in Pflanzen 462; — in Harzen 474.
Phloroglucinäther aus Filmaron 493.
Phloroglucintrimethyläther, Einwirkung von Salpetersäure 501; — Darstellung 505; — Dimethoxychinon 507; — Redaktion des Farbstoffs 508; — Einwirkung von Alkalien auf den Farbstoff 510.
Phosphor, Bestimmung im Phosphoröl 121; — im Phosphorlebertran 134; — im Phosphorparaffinöl 135.
Phosphoröle, Bestimmung des Phosphors 121.
Phosphorverbindung, organische, im Wein und Traubenkernen 138.
Phytosterin aus Aspidium spinulos. 18.
Pinen im Lorbeerblätteröl 169.
Pinen, Rechts-, im Kiefernnadelöl 524.
Pinen, Links-, im Weymouthkiefernöl 529.
Pinus silvestris, ätherisches Oel 521; — Rechts-Pinen 524; — Terpenalkohol 526.
Pinus Strobus, ätherisches Oel 528; — Links-Pinen 529; — Estergehalt 529; — Terpenalkohol 531.
Platinbestimmung 143; — titrimetrisch 149; — gravimetrisch 151.
Pseudoephedrin aus Ephedrin 380.
Pyridin und Kupfercyanürcyanid 38.
Pyrogallollösung, Verhalten gegen Alkaloide und Cuprisulfat 683; —, und Ferrichlorid 693.

Q.

Quercetin aus Cappern-Rutin 558.
Quercetin, aus Rutin 215, 231; — Acetylderivat 234; — Aethylderivate 236; — Acetyltetraäthylderivat 239; — Methylderivate 241; — Spaltung durch KOH 243.
Quercetin, aus Sophorin 550.
Quercitrin 561.

R.

Reibung, innere der fetten Oele und Speisefette 24.
Rhamnose aus Cappern-Rutin 559.
— aus Rutin 244.
— aus Robinin 387.
— aus Sophorin 551.
Rhamnoside 210; — Rutin 212; — Sophorin 216; — Cappern-Rutin 218; — Robinin 220.
Rizinusöl, innere Reibung 27.
Robigenin 391.
Robinin 220, 383; — Spaltung 386; — Rhamnose 387; — Galaktose 390; — Robigenin 391.
Rüböl, innere Reibung 27.
Rutasäure 253.
Rutin, Allgemeines 212; — Darstellung 225; — Eigenschaften 226; — Zusammensetzung 214, 227; — Spaltung 230; — Quercetin 231; — Rhamnose 244; — Glukose 248; — Alkaloid 252; — Rutasäure 253.

S.

Safrol, Beziehungen zum Eugenol und Asaron 85; —, Nitrodihydrosafrol 86; — Aufspaltung der Methylendioxygruppe 87; — Methylierung der OH-Gruppen 88; — Amidodihydrosafrol 89; — Dinitrohydrosafrol 90; — Diamidohydrosafrol 91; — Nitroamidohydrosafrol 91.
Salicylsäure, Eisenverbindungen 563.
Schweinefett, innere Reibung 29.
Sesamöl, innere Reibung 27.
Sophoretin 550.
Sophorin 547; — Spaltung 549; — Identität von Sophoretin und Quercetin 551; — Rhamnose, Glycose 551; — Glycose-Chlornatrium 554.
Sparteïn, Beziehungen zu den Lupinenalkaloiden 414.
—, Golddoppelsalz 414.
—, Halogenadditionsprodukte 513.
Speisefette, innere Reibung 24.
—, vegetabilische 446.
Strontium, Bestimmung 453.
Strychninbromben≈ylat 572.
Strychnin-Jodessigsäuremethylester 572.

T.

Tacamahac, das echte des Handels 395; — Säure- und Verseifungszahl 396; — Tacamahinsäure 396; — Tacamaholsäure 397; — Takeresen 397; — Tacamahaca-Gummi 398; —

ätherisches Oel 400; — Bitterstoff 400; — Quantitative Zusammensetzung 400.
Tacamahaca-Elemi 352; — Säure- und Verseifungszahl 355; — Isotacelemisäure 355; — Tacelemisäure 357; — Tacamarin 359; — Oxydat. des Amyrins 361; — ätherisches Oel 362; — Bitterstoff 362; — Taceleresen 363; — Einwirkung von Salpetersäure auf Amyrin und Resen 363; — Quantitative Zusammensetzung 365
Tacamahaca-Gummi 389.
Tacamahinsäure 396.
Tacamaholsäure 397.
Tacamyrin 359.
Tacelemisäure 357.
Taceleresen 363.
Tacoresen 397.
Traubenkerne, Lecithingehalt 158.
Traubenzuckerproben, Beeinflussung durch Alkaloide 699.
Trimethylamin-Kupfercyanürcyanyd 42.
Trimethylneurin 708.
Tropinjodbenzylat 574.
Tropin-Jodessigsäuremethylester 574.

V.

Valeriansäure im Lorbeerblätteröl 163.
Vaselinöl, innere Reibung 27.
Vegetalin 446.
Veronal 401; — Chemischer Teil 401; — Physiologischer Teil 405.

W.

Wein, Lecithingehalt 138.
Weymouthkieferöl 528.

X.

Xylenol, aus Cyklogallipharsäure 280.
Xylol, aus Cyklogallipharsäure 286.

Z.

Zincum boricum 567.
Zincum oxyboricum 567.
Zinkstaubdestillation d. Phenoläther 95.

Druck von Denter & Nicolas, Berlin C.

Anzeigen.

1/1 Seite zum Preise von M 50. : 1/2 Seite zum Preise von M 30.—: 1/4 Seite zum Preise von M 20.—: 1/8 Seite zum Preise von M 10.—. Die Grundschrift ist Petit. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage = z. Z. 4200 = M 10.—. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Signirapparat

allein. Erfindung des Pharmazeut.

J. Pospisil, Stefanau-Olmütz.

Unbezahlbar zum vorschriftsmässigen Signiren der Standgefässe, Schubladen, Preisnotiren etc. liefert schöne, dauerhafte Schilder in allen vorkommenden Grössen in schwarzer, rother und weisser Schrift. **Muster gratis.** Andere Signirapparate sind Nachahmungen. [3

Extr. Filicis Ph. G. IV.

Frisch bereitet.

Dr. Weppen & Lüders,

Blankenburg a. Harz. [5

Schweisshemmend
THEODOR HAHN'S
FLÜSSIGE FORMALINSEIFE
Fl. à 250 gr. Mk. 1.30 durch die
" " 1000 " " 3.00 Apotheken.
TH. HAHN & Co. Schwedt a. O. [6

Prof. Dr. Soxhlet's

Nährzucker

reine **Dextrin-Maltose** mit Verdauungssalzen; ohne Abführwirkung; rationellster Zusatz zur Kuhmilch für die Ernährung gesunder und kranker Säuglinge, vom frühesten Lebensalter an, klinisch bewährt bei acuten und chronischen Verdauungsstörungen. Detailpreis der Büchse von 1/2 Kilo Inhalt **Mk. 1.50.**

Verbesserte Liebigsuppe in Pulverform.
Die Büchse à 1/2 Kilo Inhalt **Mk. 1.50.**

Nährzucker-Kakao,

wohlschmeckendes, kräftigendes Nährpräparat für Kinder u. Erwachsene, Kranke u. Genesende. Detailpreis der Büchse von 1/2 Kilo Inhalt **Mk. 1.80.**

In Apotheken und Drogerien.

Nährmittelfabrik München G.m.b.H. in Pasing.

Diese Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften (in der Regel monatlich einmal) in einem jährlichen Umfange von 40 bis 50 Bogen. Ladenpreis für den Jahrgang Mk. 12,– .

Alle Beiträge für das „Archiv" sind an die

Archiv-Redaktion

Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. *E. Schmidt* in Marburg (Hessen) oder Herrn Geh. Med.-Rat Professor Dr. *H. Beckurts* in Braunschweig, alle die Anzeigen u. s. w., überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an den

Deutschen Apotheker-Verein

Berlin C. 2, Neue Friedrichstr. 43

einzusenden.

Originalprodukte „Heyden“

von uns in die Medizin eingeführt:

Salicylsäure. salicylsaures Natrium. salicylsaures Wismut. Salol. Creosotal. Duotal. Xeroform. Orphol. Solveol. Itrol. Collargol. Acoin etc.

Neu: **Salocreol** und **Salit,**

zur äußerlichen Behandlung rheumatischer und neuralgischer Erkrankungen. **Salit** außerordentlich billig; **Salocreol** noch von spezieller Wirkung bei Erysipelas faciei. Lymphadenitiden und skrofulösen Drüsenanschwellungen.

Neu: **Gebrauchsfertige Nährklistiere**

nach Prof. Dr. Adolf Schmidt.

Neu: **Calodal,**

leicht assimilierbares Eiweißpräparat zur subkutanen. ganz besonders aber auch zur rektalen Ernährung und zur Darreichung per os als Kraftnährmittel.

Wir fabrizieren in bester Qualität **Acetylsalicylsäure,** in Substanz und als leicht zerfallende Tabletten. **Guajacol,** cryst. und liquid., **Benzonaphtol, Phenacetin. Lactophenin, Hexamethylentetramin, Diacetylmorphinum hydrochlor.** etc.

Chemische Fabrik von Heyden, Radebeul-Dresden.

von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

sämmtlicher Gefässe u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch

Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefässe.

Specialität: Einrichtung v. Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franco. [4

CHEMISCHE FABRIK COTTA

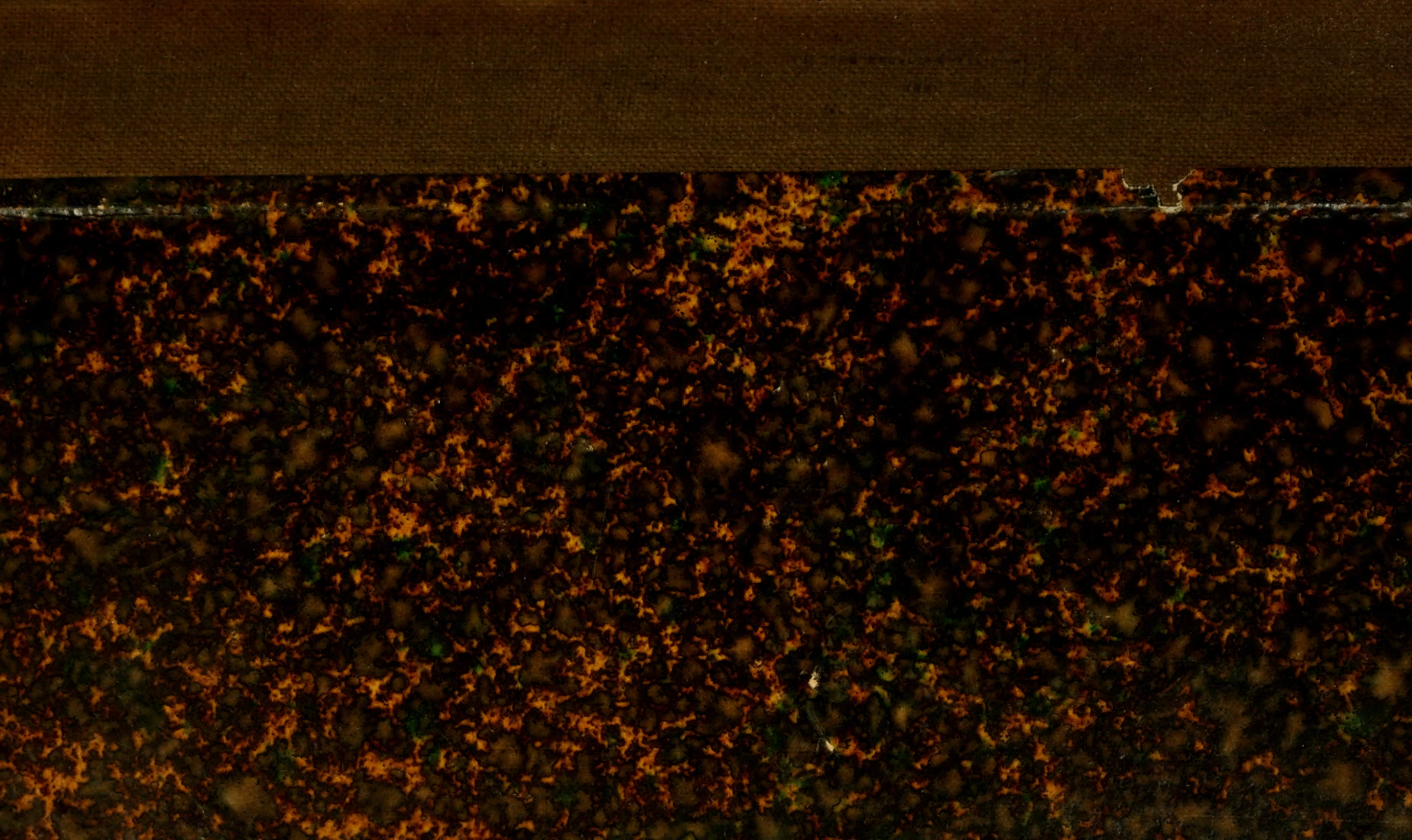
E. HEUER

COTTA-DRESDEN

empfiehlt als zuverlässigste Anaesthetica

Aether pro narcosi | Marke E. H.
Chloroform. puriss. |

Zu beziehen durch die Medizinal-Drogenhäuser.

Druck von Denter & Nicolas, Berlin C., Neue Friedrichstrasse 43.

New York Botanical Garden Library
3 5185 00274 5501